

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-278071

(43)Date of publication of application : 27.09.2002

(51)Int.Cl. G03F 7/039
C08K 5/00
C08L101/02
G03F 7/004

(21)Application number : 2001-081164 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD
FUJIFILM ARCH CO LTD

(22)Date of filing : 21.03.2001 (72)Inventor : FUJIMORI TORU
TAKITA SATOSHI
ITABASHI HIDEYUKI

(54) POSITIVE TYPE RESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive type resist composition excellent in sensitivity and resolving power, suppressing the occurrence of development residue and development defects and excellent also in shape of pattern profile.

SOLUTION: The positive type resist composition contains (A) a compound which generates an acid when irradiated with active light or radiation, (B) a resin which has a mono-or polycyclic alicyclic hydrocarbon structure in the principal chain or in a side chain, is decomposed by the action of the acid and increases its solubility in an alkali developing solution and (C) a compound represented by a specified structure.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-278071
(P2002-278071A)

(43) 公開日 平成14年9月27日 (2002.9.27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	2 H 0 2 5
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	4 J 0 0 2
C 0 8 L 101/02		C 0 8 L 101/02	
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004	5 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 44 頁)

(21) 出願番号 特願2001-81164 (P2001-81164)

(22) 出願日 平成13年3月21日 (2001.3.21)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(71) 出願人 591221097

富士フイルムアーチ株式会社
東京都渋谷区神宮前6丁目19番20号

(72) 発明者 藤森 亨

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】 感度、解像力が優れ、現像残渣又は現像欠陥の発生が抑制され、更にパターンプロファイルの形状も優れたポジ型レジスト組成物を提供すること。

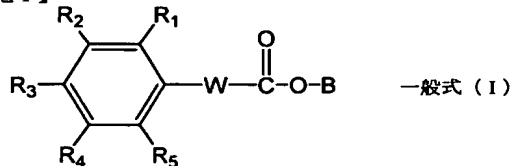
【解決手段】 (A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、(B) 単環又は多環の脂環炭化水素構造を、主鎖または側鎖に有し、酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度が增大する樹脂、

(C) 特定の構造で表される化合物を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、(B) 単環又は多環の脂環炭化水素構造を、主鎖または側鎖に有し、酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂、(C) 下記一般式(1)で表される化合物を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【化1】

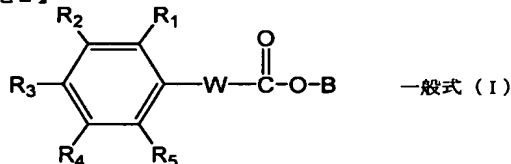


上記式中、 $R_1 \sim R_5$ は、同一または異なり、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表す。 W は、2価の有機基を表す。 B は、 $-CO_2B$ が酸の作用により分解可能な基を構成するような基を表す。

【請求項2】 (D) 酸により分解しうる基を有し、アルカリ現像液中での溶解速度が酸の作用により増大する、分子量3000以下の低分子溶解阻止化合物をさらに含有することを特徴とする請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項3】 (A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、(C) 下記一般式(1)で表される化合物(D) 酸により分解しうる基を有し、アルカリ現像液中での溶解速度が酸の作用により増大する、分子量3000以下の低分子溶解阻止化合物、(E) 水に不溶でアルカリ現像液に可溶な、単環又は多環の脂環炭化水素構造を、主鎖または側鎖に有する樹脂を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【化2】



上記式中、 $R_1 \sim R_5$ は、同一または異なり、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表す。 W は、2価の有機基を表す。 B は、 $-CO_2B$ が酸の作用により分解可能な基を構成するような基を表す。

【請求項4】 (F) 含窒素塩基性化合物をさらに含有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項5】 (G) フッ素系及び／又はシリコン系

面活性剤をさらに含有することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項6】 照射光線が、220nm以下の波長の遠紫外光であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、IC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、さらにその他のフォトファブ리케이션工程に使用されるポジ型レジスト組成物に関するものである。

【0002】

【発明の属する技術分野】 本発明は、IC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、さらにその他のフォトファブ리케이션工程に使用されるポジ型感光性組成物に関するものである。さらに詳しくは250nm以下の遠紫外線等を露光光源とする場合に好適なポジ型感光性組成物に関するものである。

【0003】

【従来の技術】 従来のノボラックとナフトキノンジアジド化合物から成るレジストを遠紫外光やエキシマレーザー光を用いたリソグラフィーのパターン形成に用いると、ノボラック及びナフトキノンジアジドの遠紫外領域に於ける吸収が強いために光がレジスト底部まで到達しにくくなり、低感度でテーパーのついたパターンしか得られない。

【0004】 このような問題を解決する手段の一つが、米国特許第4,491,628号、欧州特許第249,139号等に記載されている化学増幅系レジスト組成物である。化学増幅系ポジ型レジスト組成物は、遠紫外光等の放射線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応によって、活性放射線の照射部と非照射部の現像液に対する溶解性を変化させ、パターンを基板上に形成させるパターン形成材料である。

【0005】 このような例として、光分解により酸を発生する化合物と、アセタール又はO、N-アセタール化合物との組合せ(特開昭48-89003号公報)、オルトエステル又はアミドアセタール化合物との組合せ(特開昭51-120714号公報)、主鎖にアセタール又はケタール基を有するポリマーとの組合せ(特開昭53-133429号公報)、エノールエーテル化合物との組合せ(特開昭55-12995号公報)、N-アシルイミノ炭酸化合物との組合せ(特開昭55-126236号公報)、主鎖にオルトエステル基を有するポリマーとの組合せ(特開昭56-17345号公報)、第3級アルキルエステル化合物との組合せ(特開昭60-3625号公報)、シリルエステル化合物との組合せ(特開昭60-10247号公報)、及びシリルエーテル化合物との組合せ(特開昭60-37549号、特開昭60-121446号各公報)等を挙げることができ

る。これらは原理的に量子収率が1を越えるため、高い感光性を示す。

【0006】同様に、酸存在下に加熱することにより分解し、アルカリ可溶化する系として、例えば、特開昭59-45439号、特開昭60-3625号、特開昭62-229242号、特開昭63-27829号、特開昭63-36240号、特開昭63-250642号、特開平5-181279号各公報、Polym. Eng. Sce., 23巻、1012頁(1983); AC S. Sym. 242巻、11頁(1984); Semi conductor World 1987年、11月号、91頁; Macromolecules, 21巻、1475頁(1988); SPIE, 920巻、42頁(1988)等に記載されている露光により酸を発生する化合物と、第3級又は2級炭素(例えばt-ブチル、2-シクロヘキセニル)のエステル又は炭酸エステル化合物との組合せ系、特開平4-219757号、同5-249682号、同6-65332号各公報等に記載されているアセタール化合物との組み合わせ系、特開平4-211258号、同6-65333号各公報等に記載されているt-ブチルエーテル化合物との組み合わせ系等が挙げられる。

【0007】これらの系は、主として248nm領域での吸収の小さい、ポリ(ヒドロキシシチレン)を基本骨格とする樹脂を主成分に使用するため、KrFエキシマレーザを露光光源とする場合には、高感度、高解像度で、且つ良好なパターンを形成し、従来のナフトキノジアジド/ノボラック樹脂系に比べて良好な系となり得る。

【0008】しかしながら、更なる短波長の光源、例えばArFエキシマレーザ(193nm)を露光光源として使用する場合は、芳香族基を有する化合物が本質的に193nm領域に大きな吸収を示すため、上記化学増幅系でも十分ではなかった。また、193nm波長領域に吸収の小さいポリマーとして、ポリ(メタ)アクリレートの利用がJ. Vac. Sci. Technol., B9, 3357(1991)に記載されているが、このポリマーは一般に半導体製造工程で行われるドライエッチングに対する耐性が、芳香族基を有する従来のフェノール樹脂に比べ低いという問題があった。

【0009】これに対し、脂環炭化水素基を有するポリマーが、芳香族基と同様の耐ドライエッチング性を示し、且つ193nm領域の吸収が小さいことがProc. of SPIE, 1672, 66(1992)で報告され、近年同ポリマーの利用が精力的に検討されるに至った。具体的には、特開平4-39665号、同5-80515号、同5-265212号、同5-297591号、同5-346668号、同6-289615号、同6-324494号、同7-49568号、同7-185046号、同7-191463号、同7-1994

67号、同7-234511号、同7-252324号等の公報に記載されているポリマーが挙げられる。これらのポリマーは疎水性の非常に高い脂環炭化水素を有しているので、現像性において、問題点(現像残さの発生、現像欠陥の発生等)を有していた。

【0010】特に、酸分解性樹脂と光酸発生剤との組合せのみでは性能の向上が困難な場合に、低分子の酸分解性化合物を添加することによる、その性能改良が開示されている。KrF系においては、特開平5-19479号において、分子内にテトラヒドロピラニルエステル構造を有する化合物が、特開平6-65227号において、フェニルアセート化合物を用いることによる性能改良が開示されている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、遠紫外光、とくにArFエキシマレーザ光を使用する上記マイクロフォトファブ리케이션本来の性能向上技術の課題を解決することであり、感度、解像力が優れ、現像残査又は現像欠陥の発生が抑制され、更にパターンプロファイルの形状も優れたポジ型レジスト組成物を提供することにある。

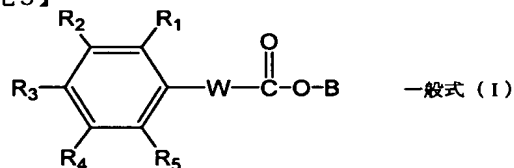
【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記構成のポジ型レジスト組成物であり、これにより本発明の上記目的が達成される。

【0013】(1) (A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、(B) 単環又は多環の脂環炭化水素構造を、主鎖または側鎖に有し、酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度が增大する樹脂、(C) 下記一般式(I)で表される化合物を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【0014】

【化3】



【0015】上記式中、R1~R5は、同一または異なり、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表す。Wは、2価の有機基を表す。Bは、-CO2Bが酸の作用により分解可能な基を構成するような基を表す。

【0016】(2) (D) 酸により分解しうる基を有し、アルカリ現像液中での溶解速度が酸の作用により増大する、分子量3000以下の低分子溶解阻止化合物をさらに含有することを特徴とする前記(1)に記載のポジ型レジスト組成物。

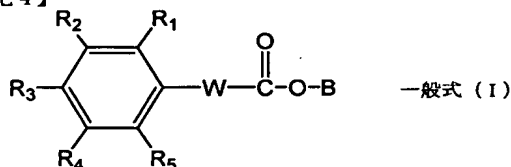
【0017】(3) (A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、(C) 下記一般式(I)で表される化合物、(D) 酸により分解しうる基を有し、アルカリ現像液中での溶解速度が酸の作用により増大する、分子量3000以下の低分子溶解阻止化合物、

(E) 水に不溶でアルカリ現像液に可溶な、単環又は多環の脂環炭化水素構造を、主鎖または側鎖に有する樹脂を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

(C) 下記一般式(I)で表される化合物を含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

【0018】

【化4】



【0019】上記式中、R₁～R₅は、同一または異なり、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表す。Wは、2価の有機基を表す。Bは、-CO₂Bが酸の作用により分解可能な基を構成するような基を表す。

【0020】(4) (F) 含窒素塩基性化合物をさらに含有することを特徴とする前記(1)～(3)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

(5) (G) フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤をさらに含有することを特徴とする前記(1)～

(4)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

(6) 照射光線が、220nm以下の波長の遠紫外光であることを特徴とする前記(1)～(5)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0021】

【発明の実施の形態】<<(A) 光酸発生剤>>まず、

(A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(光酸発生剤)について説明する。本発明で用いられる光酸発生剤は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物である。本発明で使用される活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光(400～200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光)、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0022】また、その他の本発明に用いられる活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物として

は、たとえば S. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387 (1974)、T. S. Bal et al, Polymer, 21, 423 (1980)等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同 Re 27,992号、特開平3-140,140号等に記載のアモニウム塩、D. C. Necke et al, Macromolecules, 17, 2468 (1984)、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307 (1977)、Chem. & Eng. News, Nov. 28, p31 (1988)、欧州特許第104,143号、同第339,049号、同第410,201号、特開平2-150,848号、特開平2-296,514号等に記載のヨードニウム塩、

【0023】J. V. Crivello et al, Polymer J. 17, 73 (1985)、J. V. Crivello et al, J. Org. Chem., 43, 3055 (1978)、W. R. Watt et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789 (1984)、J. V. Crivello et al, Polymer Bull., 14, 279 (1985)、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 14(5), 1141 (1981)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877 (1979)、欧州特許第370,693号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第3,902,114号、同4,933,377号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、独国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号、特開平7-28237号、同8-27102号等に記載のスルホニウム塩、

【0024】J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047 (1979)等に記載のセレニウム塩、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988)等に記

載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K. Meier et al, J. Rad. Curing, 13 (4), 26 (1986)、T. P. Gill et al, Inorg. Chem., 19, 3007 (1980)、D. Astruc, Acc. Chem. Res., 19 (12), 377 (1986)、特開平2-161445号等に記載の有機金属/有機ハロゲン化物、

【0025】S. Hayase et al, J. Polymer Sci., 25, 753 (1987)、E. Reichmanis et al, J. Polym. Sci., Polymer Chem. Ed., 23, 1 (1985)、Q. Q. Zhu et al, J. Photochem., 36, 85, 39, 317 (1987)、B. Amit et al, Tetrahedron Lett., (24) 2205 (1973)、D. H. R. Barton et al, J. Chem. Soc., 3571 (1965)、P. M. Collins et al, J. Chem. Soc., Perkin I, 1695 (1975)、M. Rudinstein et al, Tetrahedron Lett., (17), 1445 (1975)、J. W. Walker et al, J. Am. Chem. Soc., 110, 7170 (1988)、S. C. Busman et al, J. Imaging Technol., 11 (4), 191 (1985)、H. M. Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001 (1988)、P. M. Collins et al, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 532 (1972)、S. Hayase et al, Macromolecules, 18, 1799 (1985)、E. Reichmanis et al, J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol., 130 (6)、F. M. Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001 (1988)、欧州特許第0290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、同0,388,343号、米国特許第3,901,710号、同4,181,531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載のO-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、

【0026】M. TUNOOKA et al, Polymer Preprints Japan, 35

(8)、G. Berner et al, J. Rad. Curing, 13 (4)、W. J. Mijs et al, Coating Technol., 55 (697), 45 (1983)、Akzo, H. Adachi et al, Polymer Preprints, Japan, 37 (3)、欧州特許第0199,672号、同84515号、同044,115号、同第618,564号、同0101,122号、米国特許第4,371,605号、同4,431,774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特開平3-140109号等に記載のイミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号、特開平2-71270号等に記載のジスルホン化合物、特開平3-103854号、同3-103856号、同4-210960号等に記載のジアゾケツスルホン、ジアゾジスルホン化合物を挙げることができる。

【0027】また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、たとえば、M. E. Woodhouse et al, J. Am. Chem. Soc., 104, 5586 (1982)、S. P. Pappas et al, J. Imaging Sci., 30 (5), 218 (1986)、S. Kondo et al, Makromol. Chem., Rapid Commun., 9, 625 (1988)、Y. Yamada et al, Makromol. Chem., 152, 153, 163 (1972)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 3845 (1979)、米国特許第3,849,137号、独国特許第3914407、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。たとえば、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属/有機ハロゲン化物、o-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、イミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物、ジアゾケツスルホン、ジアゾジスルホン化合物を挙げることができる。また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物を用いることができる。

【0028】さらにV. N. R. Pillai, Synthesis, (1), 1 (1980)、A. Abad et al, Tetrahedron Lett., (47) 4555 (1971)、D. H. R. Bart

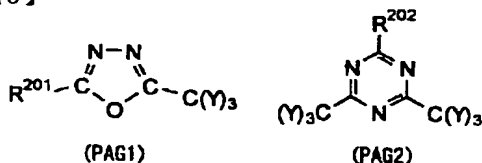
on et al., J. Chem. Soc., (C), 329 (1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0029】上記活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式(PAG1)で表されるオキサゾール誘導体又は一般式(PAG2)で表されるS-トリアジン誘導体。

【0030】

【化5】

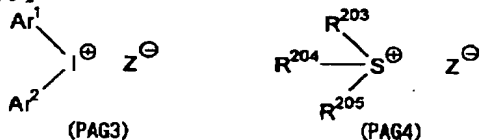


【0031】式中、 R^{201} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、 R^{202} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、 $-C(Y)_3$ を示す。Yは塩素原子又は臭素原子を示す。

【0032】(2) 下記的一般式(PAG3)で表されるヨードニウム塩、又は一般式(PAG4)で表されるスルホニウム塩。

【0033】

【化6】



【0034】ここで式 Ar^1 、 Ar^2 は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、メル

カプト基及びハロゲン原子が挙げられる。 R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} は、各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。好ましくは、炭素数6～14のアリール基、炭素数1～8のアルキル基及びそれらの置換誘導体である。好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数1～8のアルキル基、ニトロ基、カルボキシル基、ヒドロキシ基及びハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基である。

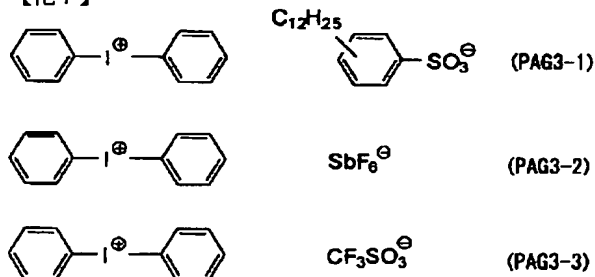
【0035】 Z^- は対アニオンを示し、例えば BF_4^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 SiF_6^{2-} 、 ClO_4^- 、置換してもよいアルカンスルホン酸、パーフロロアルカンスルホン酸、置換していてもよいベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、アントラセンスルホン酸、樟脳スルホン酸などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。好ましくは、アルカンスルホン酸、パーフロロアルカンスルホン酸、アルキル置換ベンゼンスルホン酸、ペンタフルロベンゼンスルホン酸である。

【0036】また R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} のうちの2つ及び Ar^1 、 Ar^2 はそれぞれの単結合又は置換基を介して結合してもよい。

【0037】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0038】

【化7】

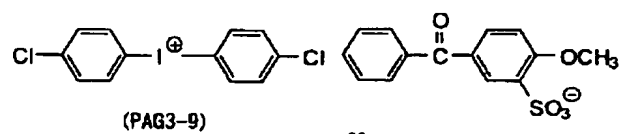
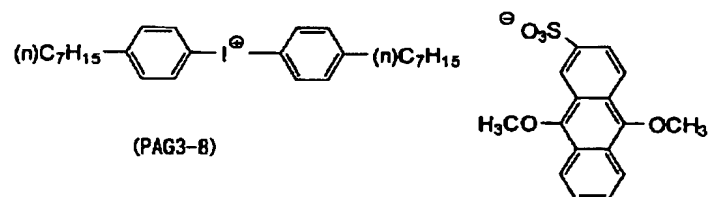
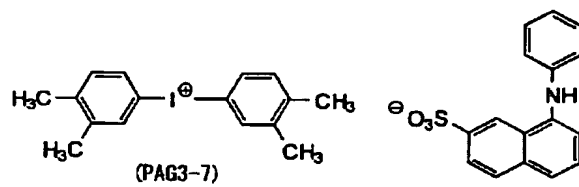
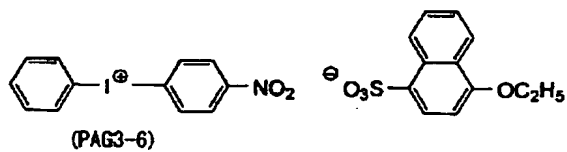
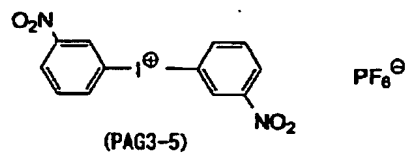
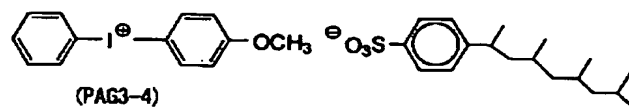


【0039】

【化8】

11

12



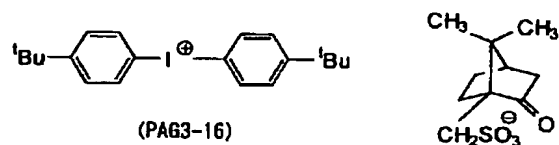
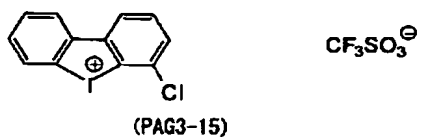
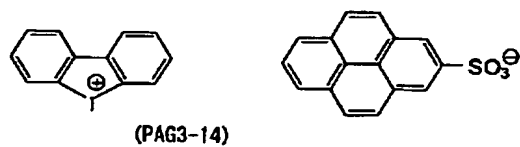
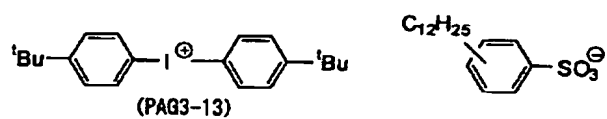
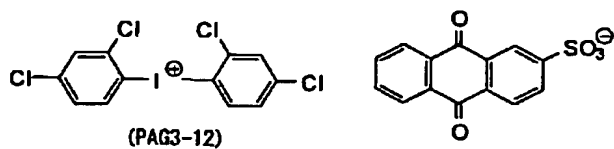
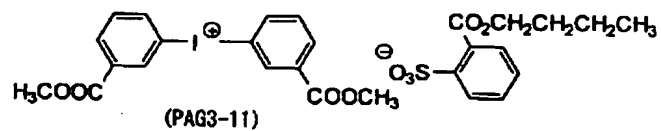
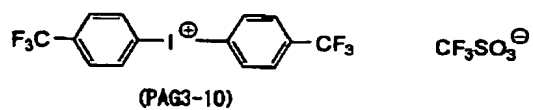
30

【0040】

【化9】

13

14

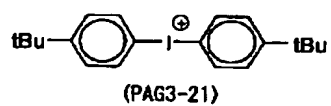
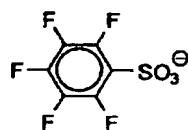
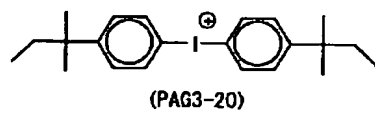
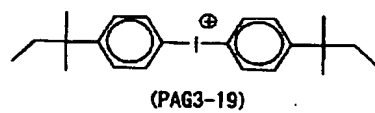
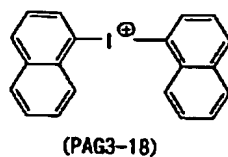
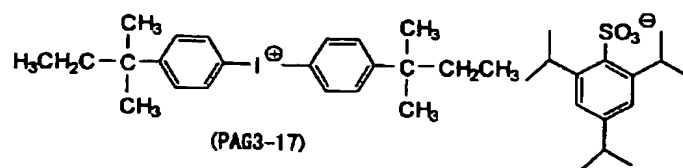


【0041】

【化10】

15

16



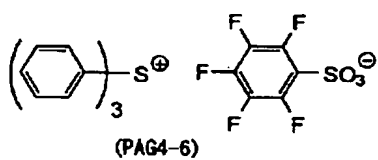
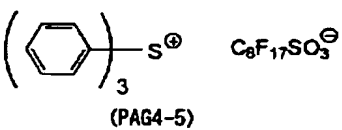
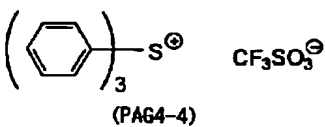
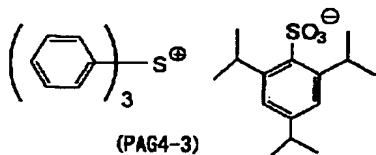
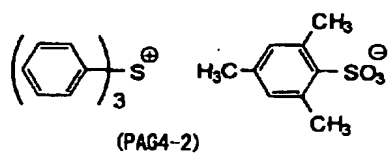
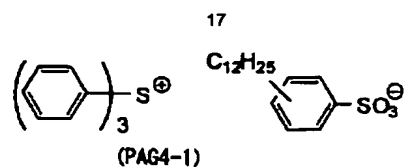
【0042】

【化11】

30

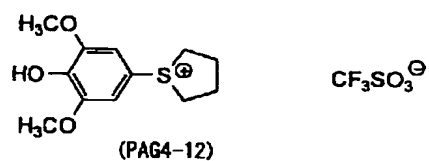
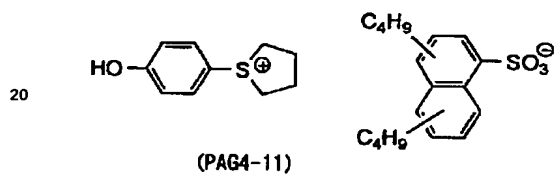
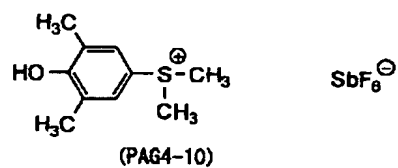
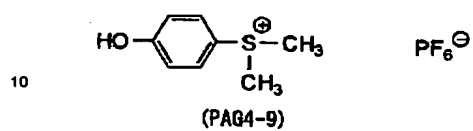
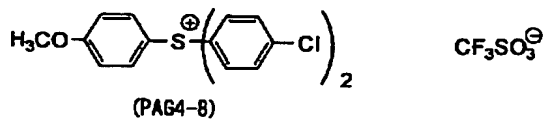
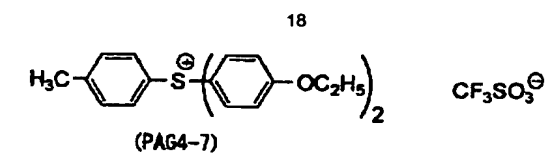
40

50



【0043】

【化12】

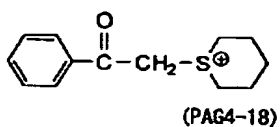
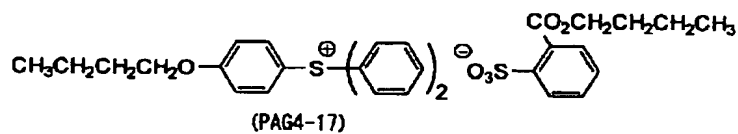
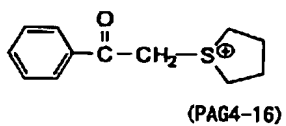
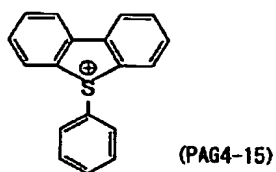
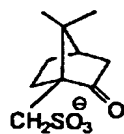
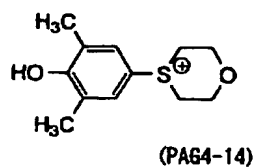
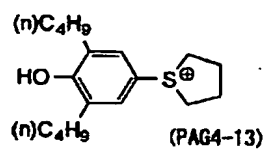


【0044】

30 【化13】

19

20



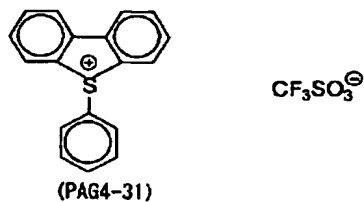
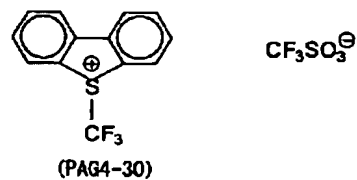
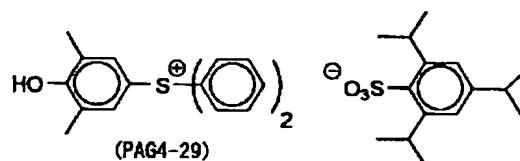
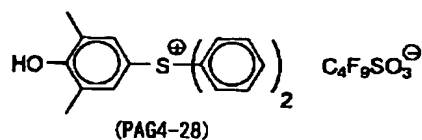
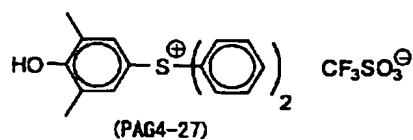
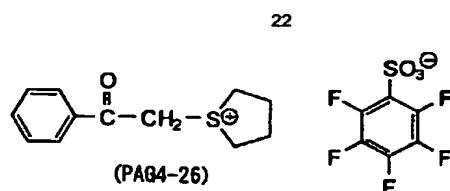
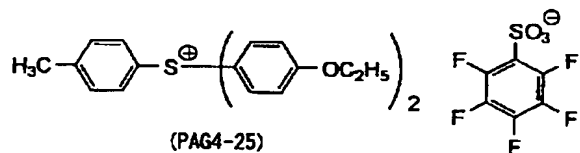
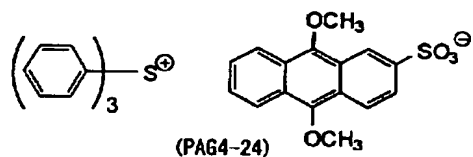
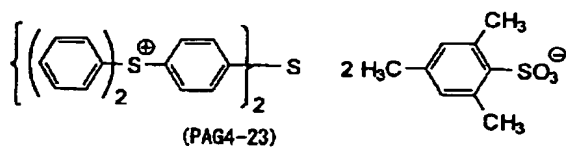
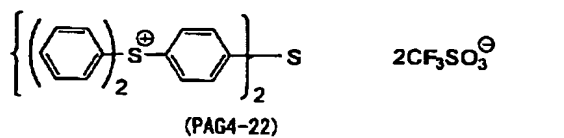
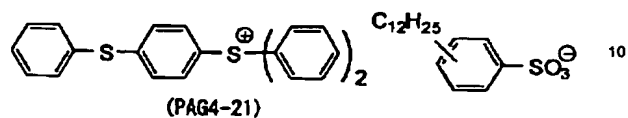
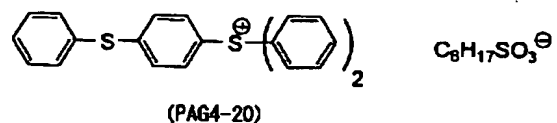
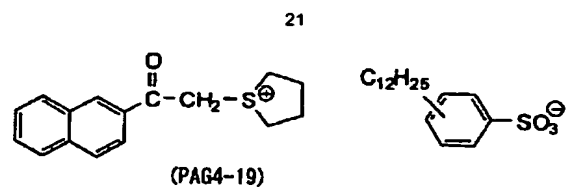
【0045】

【化14】

30

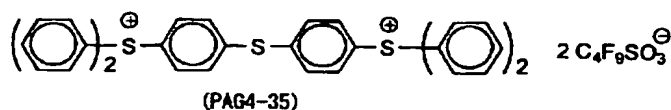
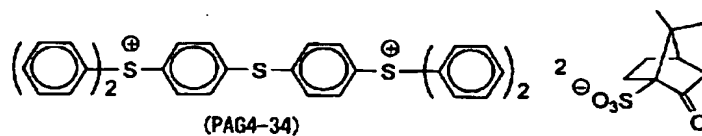
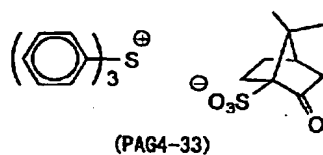
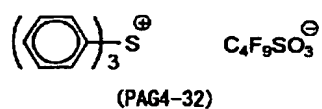
40

50



【0046】
【化15】

【0047】
【化16】



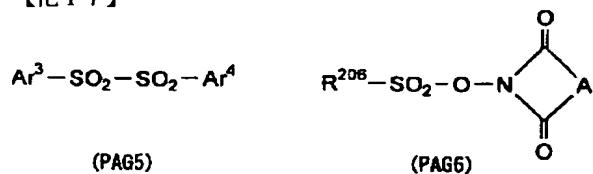
23

【0048】一般式(PAG3)、(PAG4)で示される上記オニウム塩は公知であり、例えばJ. W. Knapczyk et al, J. Am. Chem. Soc., 91, 145 (1969)、A. L. Maycock et al, J. Org. Chem., 35, 2532, (1970)、E. Goethas et al, Bull. Soc. Chem. Belg., 73, 546, (1964)、H. M. Leicester, J. Am. Chem. Soc., 51, 3587 (1929)、J. V. Crivello et al, J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677 (1980)、米国特許第2,807,648号及び同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

【0049】(3)下記一般式(PAG5)で表されるジスホン誘導体又は一般式(PAG6)で表されるイミノスホネート誘導体。

【0050】

【化17】

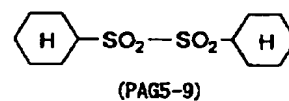
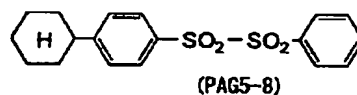
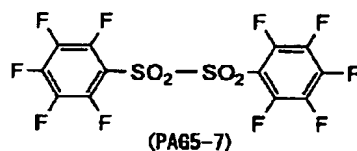
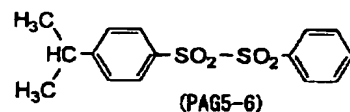
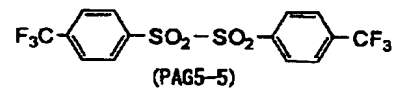
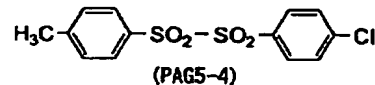
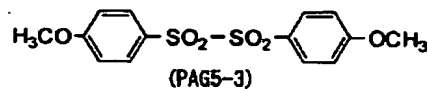
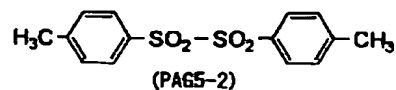
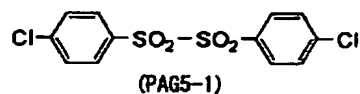


【0051】式中、 Ar^3 、 Ar^4 は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{206} は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0052】

【化18】

24



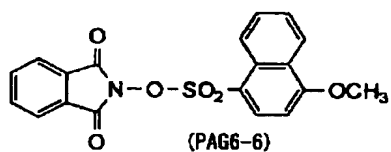
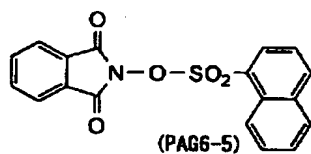
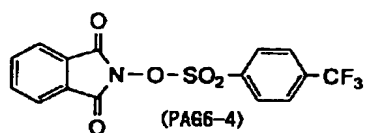
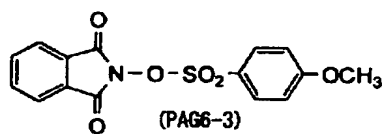
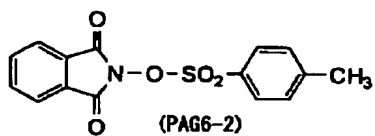
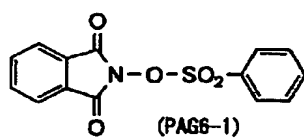
【0053】

【化19】

40

50

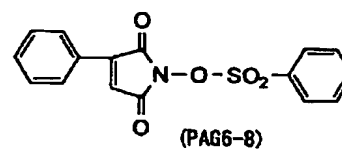
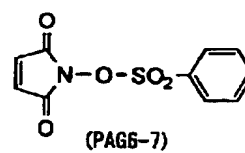
25



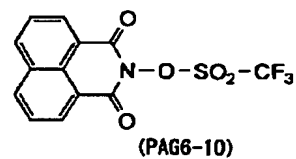
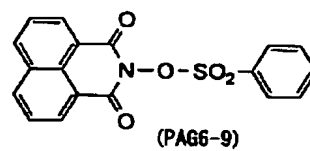
【0054】

【化20】

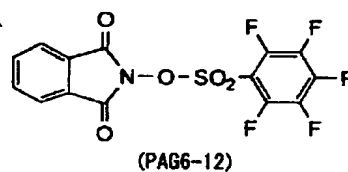
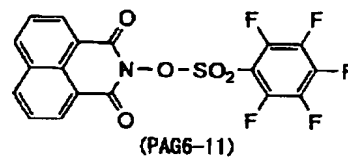
26



10



20



30

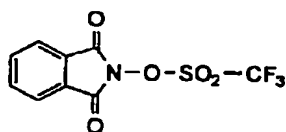
【0055】

【化21】

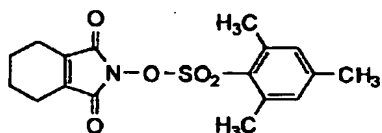
40

50

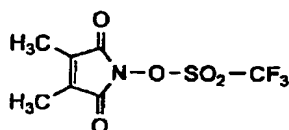
27



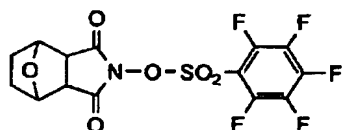
(PAG6-13)



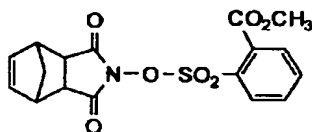
(PAG6-14)



(PAG6-15)



(PAG6-16)

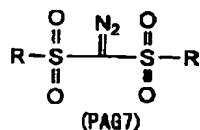


(PAG6-17)

【0056】(4) 下記一般式(PAG7)で表されるジアゾジスルホン誘導体。

【0057】

【化22】



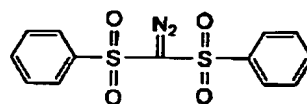
(PAG7)

【0058】ここでRは、直鎖状、分岐状又は環状アルキル基、あるいは置換していてもよいアリール基を表す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

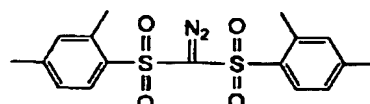
【0059】

【化23】

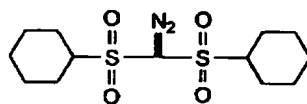
28



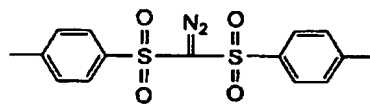
(PAG7-1)



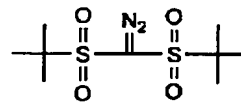
(PAG7-2)



(PAG7-3)



(PAG7-4)



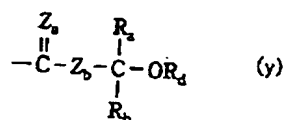
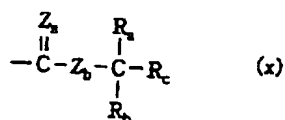
(PAG7-5)

【0060】本発明において、上記一般式(PAG-3)、(PAG-4)あるいは(PAG-7)で表される化合物が、感度、解像力の点で最も好ましい。これらの活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の添加量は、本発明のポジ型感光性組成物の全組成物(溶剤を除く)に対し、通常0.001~40重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.01~20重量%、さらに好ましくは0.01~10重量%の範囲で使用される。活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の添加量が、0.01重量%より少ないと感度が低くなり、また添加量が40重量%より多いとレジストの光吸収が高くなりすぎ、プロファイルの悪化や、プロセス(特にベーク)マージンが狭くなり好ましくない。

【0061】《(B)酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂》本発明において、(B)酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂(以下「酸分解性樹脂」ともいう)は、酸の作用により分解する基を有する。酸の作用により分解する基(以下「酸分解性基」ともいう)とは、例えば、酸の作用により加水分解し酸を形成する基、さらには酸の作用により炭素カチオンが脱離し酸を形成する基が挙げられる。好ましくは下記一般式(x)、(y)で表される基、ラクトン構造を含む酸分解性基、脂環式構造を含む酸分解性基である。これにより、経時安定性が優れるようになる。

【0062】

【化24】



【0063】ここで、R_a、R_b、R_cは、各々独立に、水素原子、又は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基もしくはアルケニル基を表す。但し、式(x)のR_a、R_b、R_cのうち、少なくとも1つは水素原子以外の基である。R_dは置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。また、式(x)のR_a、R_b、R_cのうちの2つの基、又は式(y)のR_a、R_b、R_dのうちの2つの基が結合して3～8個の炭素原子からなる環構造を形成してもよいし、さらにはこれらにヘテロ原子を含んでなる環構造を形成してもよい。このような環としては具体的にはシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、1-シクロヘキセニル基、2-テトラヒドロフラニル基、2-テトラヒドロピラニル基等が挙げられる。

【0064】Z_a、Z_bは、各々独立に、酸素原子又はイオウ原子を表す。R_a～R_dのアルキル基としては、好ましくは置換基を有していてもよい、メチル基、エチ

ル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基のような炭素数1～8個のものが挙げられる。シクロアルキル基としては、好ましくは置換基を有していてもよい、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3～8個のものが挙げられる。アルケニル基としては、好ましくは置換基を有していてもよい、ビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基の様な炭素数2～6個のものが挙げられる。

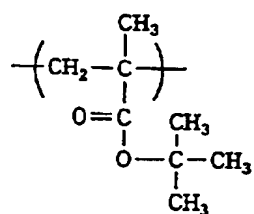
【0065】また上記詳述した各置換基における更なる置換基としては、好ましくは水酸基、ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、ニトロ基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基等のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基、アセトキシ基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、カルボキシ基が挙げられる。

【0066】以下酸分解性基を有する繰り返し単位の具体例を示すが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

【0067】

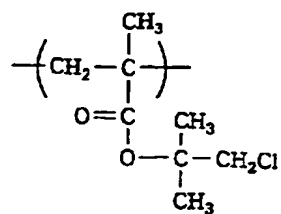
【化25】

31

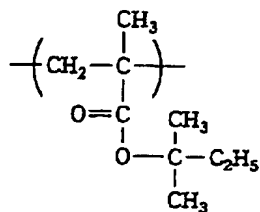


(c1)

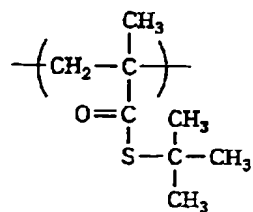
32



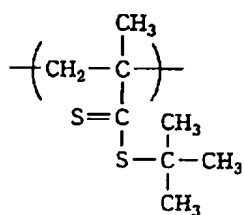
(c2)



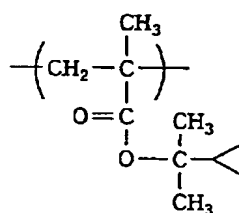
(c3)



(c4)



(c5)



(c6)

【0068】

【化26】

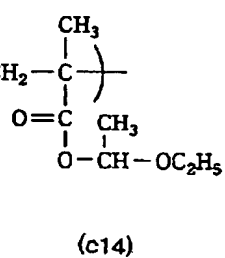
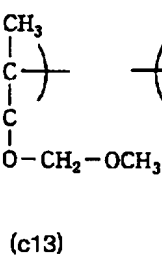
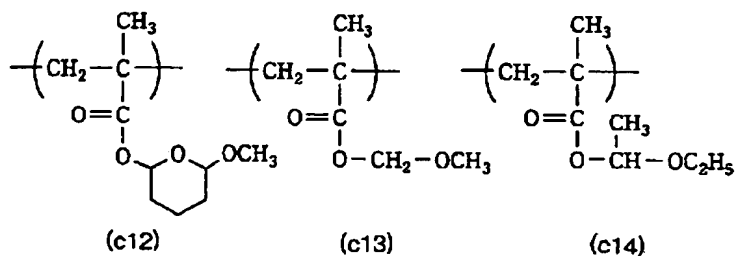
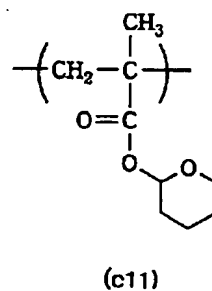
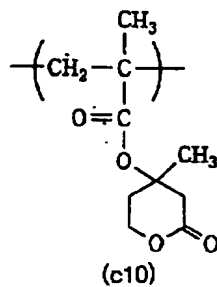
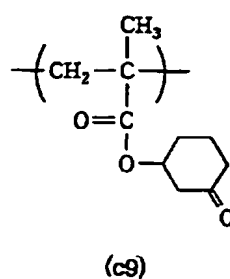
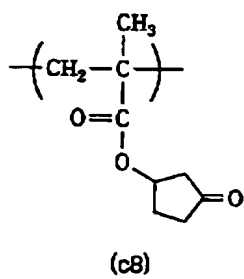
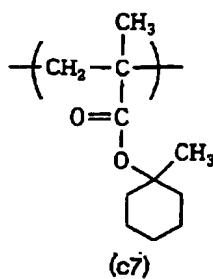
30

40

50

33

34



【0069】

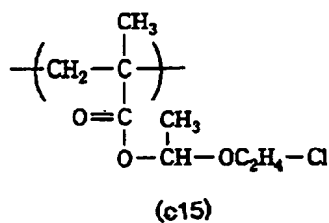
【化27】

30

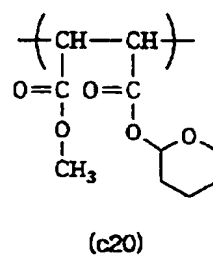
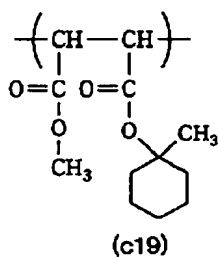
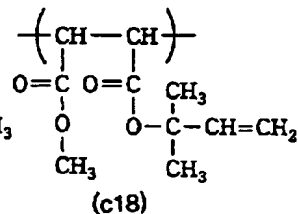
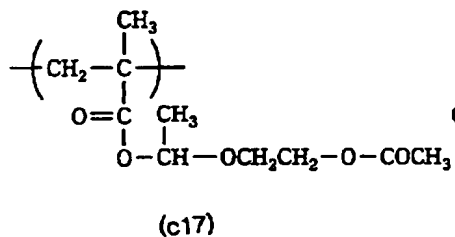
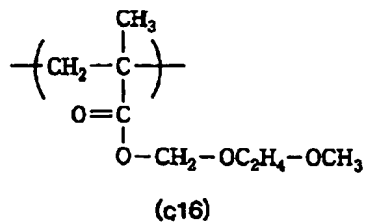
40

50

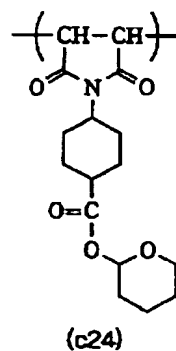
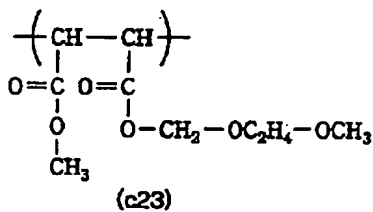
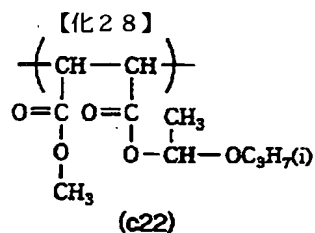
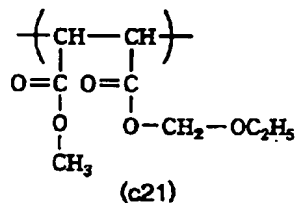
35



36



【0070】



【0071】上記の中でも、(c1)、(c7)、(c11)は、酸分解性に特に優れている。本発明において、酸分解性樹脂には単環又は多環の脂環炭化水素構造を含有する。更にラクトン構造を含有していてもよい。ここでラクトン構造としては、樹脂の側鎖に有するもの

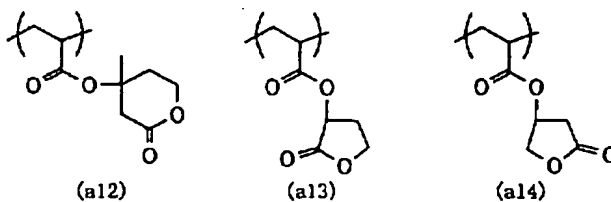
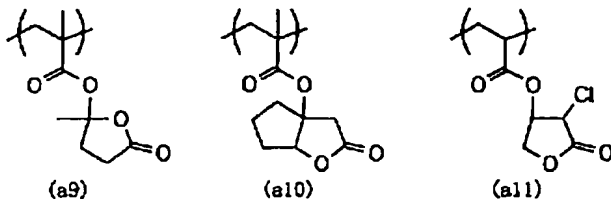
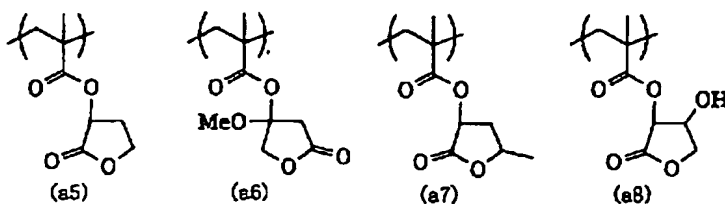
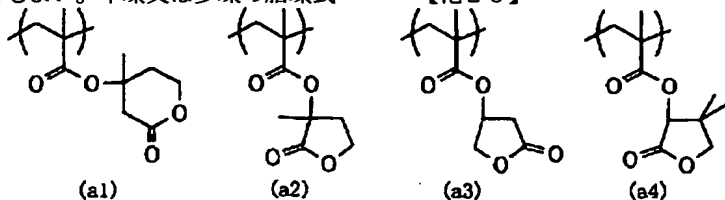
が好ましく、具体的には、下記に示した側鎖にラクトン構造を有する繰り返し単位(a1)から(a20)を例示することができる。ここでいう脂環炭化水素構造、ラクトン構造は、いずれも酸分解性を具備していてもよく、必ずしも具備していなくてもよい。脂環式炭化水素

基が含んでいてもよい酸分解性基としては、酸分解構造で連結され、酸の作用により分解し脂環式炭化水素基が脱離してもよいし、あるいは脂環式炭化水素基に前記式(x)あるいは(y)で示される基が直接あるいは連結基を介して結合していてもよい。単環又は多環の脂環式

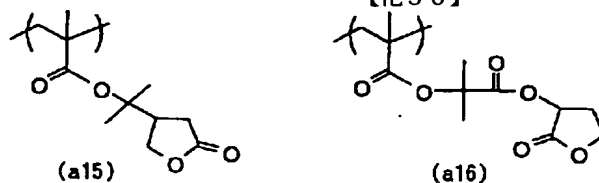
炭化水素基を樹脂の側鎖に有する場合、樹脂主鎖と脂環式炭化水素基が3級エステル基で連結されていることが好ましい。

【0072】

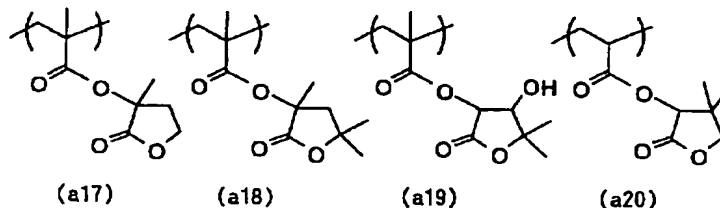
【化29】



【0073】



【化30】



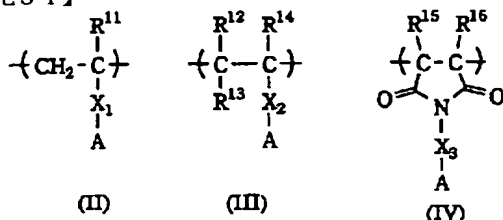
【0074】上記の(a1)から(a20)の内、例えば(a1)、(a12)、(a15)などは通常、酸分解性が認められて好ましい。酸分解性樹脂に含有される

単環又は多環の脂環式炭化水素構造としては、単環型として炭素数3以上、好ましくは炭素数3~8の単環型の脂環式骨格を有する基を挙げることができ、たとえばシ

クロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン等の環状炭化水素骨格を挙げることができる。多環型としては、炭素数5個以上、好ましくは炭素数7～25個の脂環式骨格を有するものを挙げることができる。たとえばビスシクロ、トリシクロ、テトラシクロ等の脂環式の環状炭化水素骨格を挙げることができる。より具体的には、後述の構造で挙げたものが挙げられる。このような単環又は多環の脂環式炭化水素構造を有する繰り返し単位としては、好ましくは下記一般式 (II) ～ (V) で表される構造単位である。

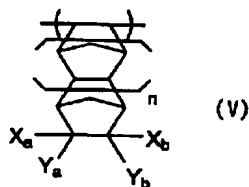
【0075】

【化31】



【0076】

【化32】



【0077】式 (II) ～ (IV) について説明し、続いて式 (V) について説明する。式 (II) ～ (IV) 中、繰り返し単位の主鎖に結合している置換基、すなわち R^{11} 、 R^{12} 、 $R^{14} \sim R^{16}$ は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基又はハロアルキル基を表す。 R^{11} 、 R^{12} 、 $R^{14} \sim R^{16}$ は、互いに同一であってもよく、異なってもよい。 R^{11} 、 R^{12} 、 $R^{14} \sim R^{16}$ が示す上記アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基のような炭素数1～4個の炭化水素基を挙げることができる。上記ハロアルキル基としては、炭素数1～4個のアルキル基の一部又は全部をハロゲン原子が置換している基を挙げることができる。ここで、ハロゲン原子として、好ましくはフッ素原子、塩素原子又は臭素原子を挙げることができる。ハロアルキル基の具体例としては、例えばフルオロメチル基、クロロメチル基、プロモメチル基、フルオロエチル基、クロロエチル基、プロモエチル基等が挙げられる。これらのアルキル基、ハロアルキル基は、ハロゲン原子以外の置換基をさらに有していてもよい。

【0078】置換基 R^{13} は、シアノ基、 $-\text{CO}-\text{OR}^{23}$ 又は $-\text{CO}-\text{NR}^{24}\text{R}^{25}$ を表す。ここで、 R^{23} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基もしくはアルケニル基、又は酸分解性基を表す。酸分解性基は、上記と同

様の基を例示することができる。例えば上記と同様の繰り返し構造単位を有する化合物が好ましい。 R^{23} の内、アルキル基、シクロアルキル基及びアルケニル基は、置換基をさらに有していてもよい。

【0079】また、上記 R^{24} 、 R^{25} は、水素原子又は、アルキル基、シクロアルキル基もしくはアルケニル基を表す。アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基は、置換基を有していてもよい。 R^{24} 、 R^{25} は、互いに同一でもよく、異なってもよい。互いに結合して、窒素原子とともに環を形成してもよい。その場合の環構造としては、5～8員環が好ましく、具体的にはピロリジン、ピペリジン、ピペラジン骨格等が挙げられる。 $R^{23} \sim R^{25}$ で表すアルキル基としては、炭素数1～8のアルキル基が好ましく、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基などが挙げられる。シクロアルキル基としては、炭素数3～8のシクロアルキル基が好ましく、具体的にはシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。アルケニル基としては、炭素数2～6のアルケニル基が好ましく、具体的にはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基などが挙げられる。アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基は、置換基を有していてもよい。

【0080】式 (II) ～ (IV) において、 X_1-A 、 X_2-A 又は X_3-A の形で構成された置換基中、 $X_1 \sim X_3$ は、単結合又は2価の基を表す。2価の基としては、例えばアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{R}^{26}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}^{27}-$ 、及び $-\text{CO}-\text{NR}^{28}-\text{R}^{29}-$ などを挙げることができる。 $X_1 \sim X_3$ は、互いに同一でもよく、異なってもよい。

【0081】 $X_1 \sim X_3$ の内、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基は、 R^{11} 、 R^{12} 、 $R^{14} \sim R^{16}$ が示すアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基と炭素骨格が同一の2価の基をそれぞれ挙げることができる。 $X_1 \sim X_3$ の上記 $-\text{O}-\text{CO}-\text{R}^{26}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}^{27}-$ 及び $-\text{CO}-\text{NR}^{28}-\text{R}^{29}-$ における R^{26} 、 R^{27} 、 R^{29} は、それぞれ単結合又は2価の基を表す。2価の基のとしては、例えばアルキレン基、アルケニレン基、及びシクロアルキレン基を挙げることができる。この場合のアルキレン基、アルケニレン基及びシクロアルキレン基についても、 R^{11} 、 R^{12} 、 $R^{14} \sim R^{16}$ が示すアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基と炭素骨格が同一の2価の基を挙げることができる。これらの基にはさらに、エーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基あるいはウレイド基などと結合して全体で2価の基を形成していてもよい。 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{29} の三者は互いに同一であってもよく、異なってもよい。 $X_1 \sim X$

41

3の内の $\text{—CO—NR}^{28}\text{—R}^{29}\text{—}$ の置換基 R^{28} は、上記の $\text{R}^{23}\sim\text{R}^{25}$ と同様に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、又はアルケニル基を表す。これらアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基は、置換基を有していてもよい。 R^{28} は、 R^{24} 及び R^{25} のいずれかと同一でもよく、異なってもよい。 R^{28} で表されるアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基の具体例などは、各々 $\text{R}^{23}\sim\text{R}^{25}$ で表されるアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基の場合と同様である。

【0082】 X_1 等を介して繰り返し単位の主鎖に間接的に結合している置換基Aは、単環又は多環の環状炭化水素基を表す。Aで示される単環型の環状炭化水素基としては、炭素数3以上、好ましくは炭素数3～8の脂環式骨格を有する基を挙げることができる。たとえばシクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン等の環状炭化水素骨格を挙げることができる。多環型の環状炭化水素基としては、炭素数5以上好ましくは炭素数7～25の脂環式骨格を有する基を挙げることができる。たとえばビスシクロ、トリシクロ、テトラシクロ等の脂環式の環状炭化水素骨格を挙げることができる。これらの単環型あるいは多環型の環状炭化水素骨格基は、さらに置換基を有して炭素数を増加させていてもよい。

【0083】多環型の脂環式基の好ましい置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基、上記 R^{23} のところで記載したアルキル基をそのまま挙げることができる。ハロゲン原子は、フッ素、塩素、臭素又はヨウ素である。置換基として、さらにアルコキシ基、アルコシカルボニル基、アシル基、アシロキシ基、カルボキシ基が挙げられる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、ブトキシ基等炭素数1～8個のアルコキシ基を挙げることができる。アルコシカルボニル基としては、メトシカルボニル基、エトシカルボニル基等のアルコシカルボニル基を挙げることができる。アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基等を挙げることができる。アシロキシ基としては、アセトキシ基、ブチリルオキシ基等を挙げることができる。

【0084】上記多環又は単環型の環状炭化水素基のうち多環又は単環型脂環式部分すなわちAで表される代表的な構造例としては、例えば下記に示すものが挙げられる。

【0085】

【化33】

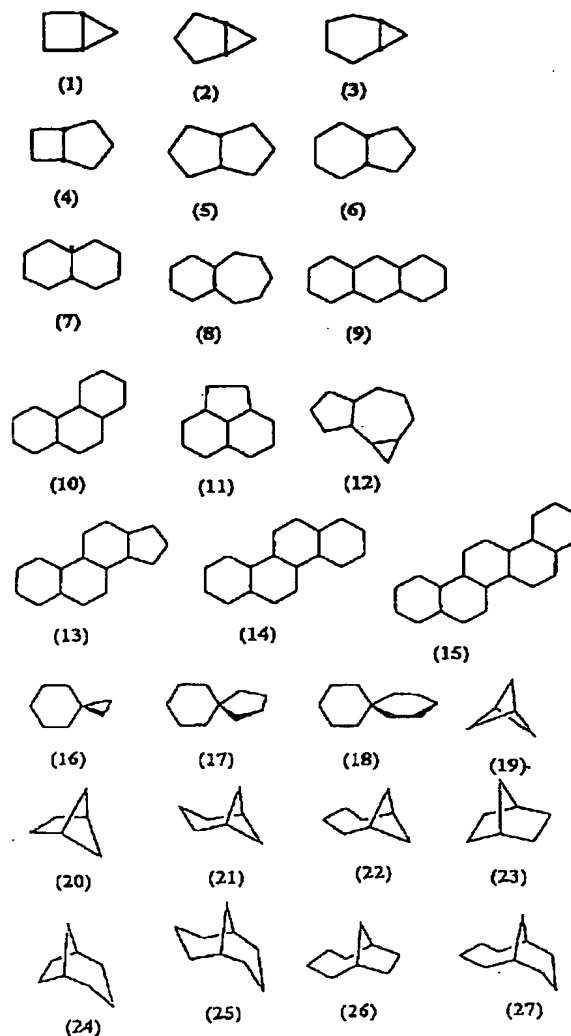
42

10

20

30

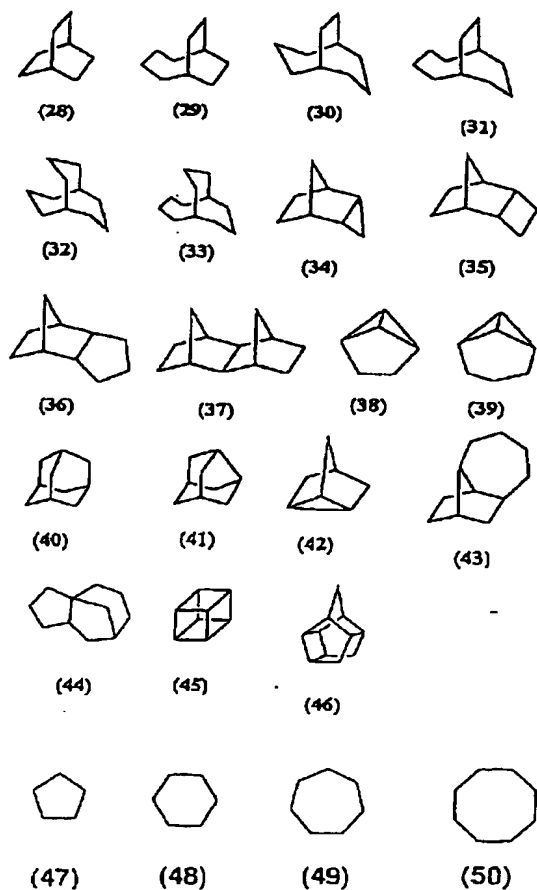
40



【0086】

【化34】

43



44

【0087】次に、上記一般式(V)について説明する。上記した一般式(V)中、 n は0又は1である。 X_a , X_b は、水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を表す。 Y_a , Y_b は、水素原子、水酸基、又は $-COO$ X_c で示される基を表す。ここで、 X_c は、一つの態様として、水素原子又はアルキル基を表す。このアルキル基としては、炭素数1~8のアルキル基、好ましくは炭素数1~4のアルキル基を挙げることができ、具体的には、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、tert-ブチル基などを挙げることができる。これらのアルキル基は、水酸基、ハロゲン基又はシアノ基が、水素原子の一部又は全部を置換していてもよい。 X_c の別の態様では、 $-COOX_c$ 全体で酸分解性基を構成するような基を表す。具体的には、上記した式(x)、(y)で表される基を挙げることができる。そのほかにも、酸分解性のあるラクトン構造を含む基、酸分解性のある脂環式構造を含む基も挙げることができる。

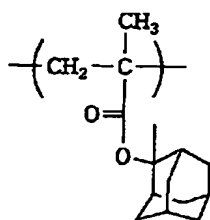
【0088】以下に一般式(II)~(V)で表される繰り返し構造単位の実例を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

【0089】

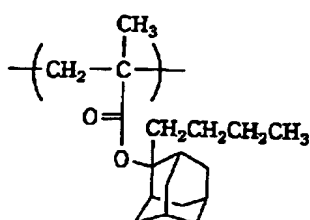
【化35】

45

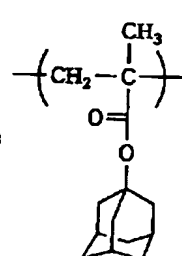
46



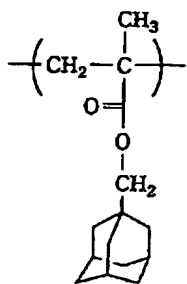
(b1)



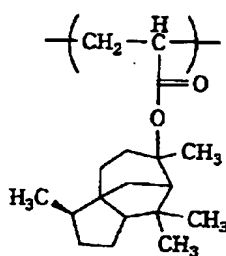
(b2)



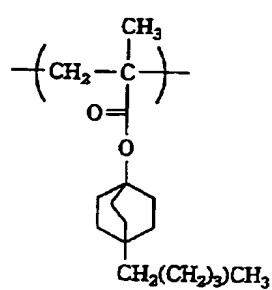
(b3)



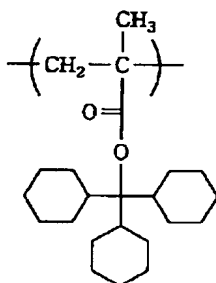
(b4)



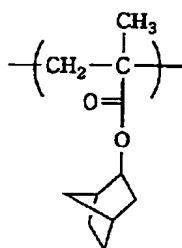
(b5)



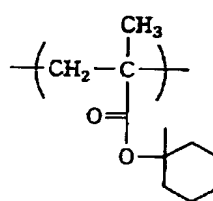
(b6)



(b7)



(b8)



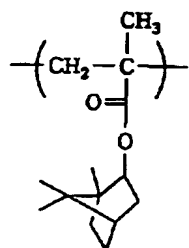
(b9)

【0090】

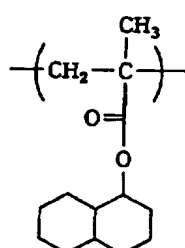
30 【化36】

47

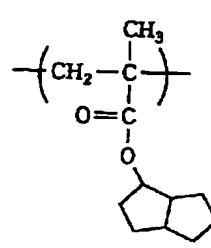
48



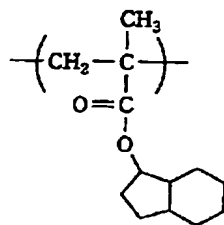
(b10)



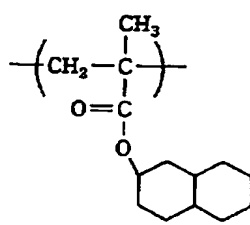
(b11)



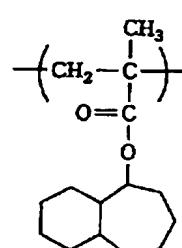
(b12)



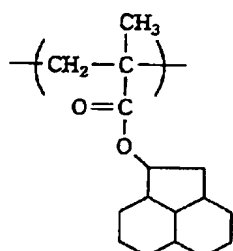
(b13)



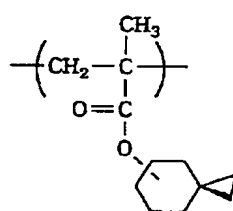
(b14)



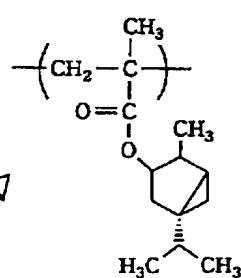
(b15)



(b16)



(b17)



(b18)

【0091】

【化37】

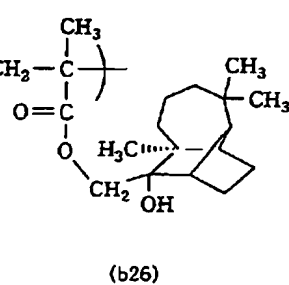
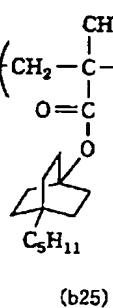
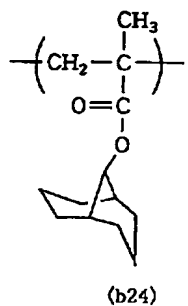
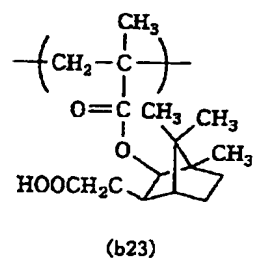
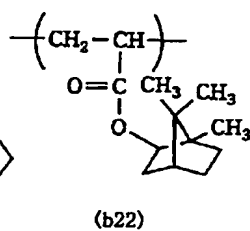
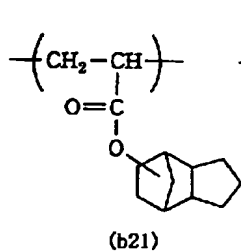
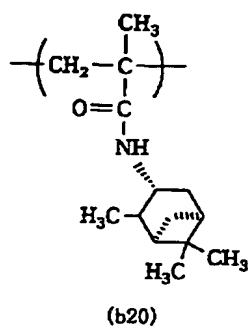
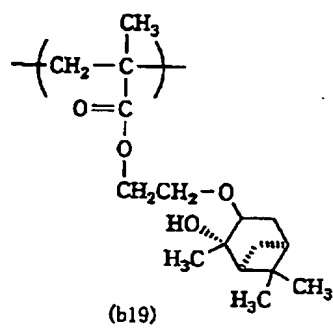
30

40

50

49

50



【0092】

【化38】

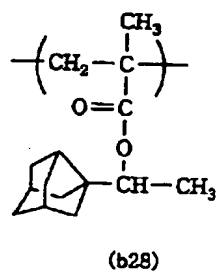
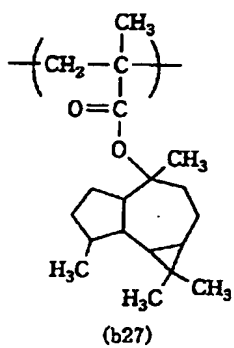
30

40

50

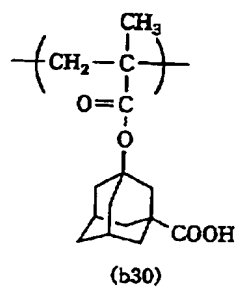
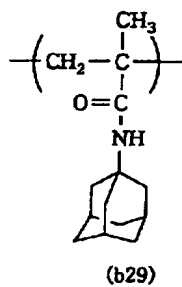
51

52

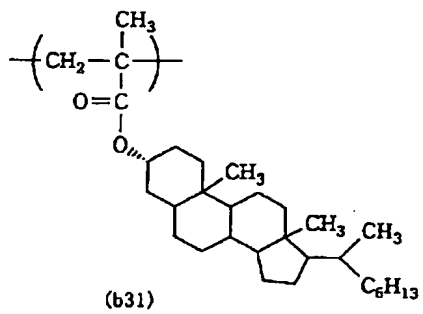


【0093】
【化39】

10



20



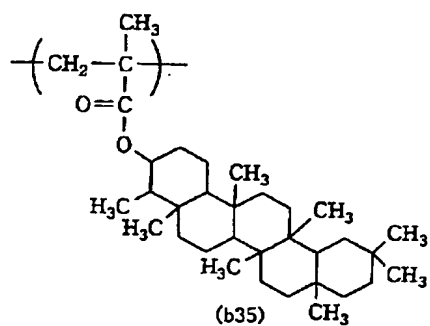
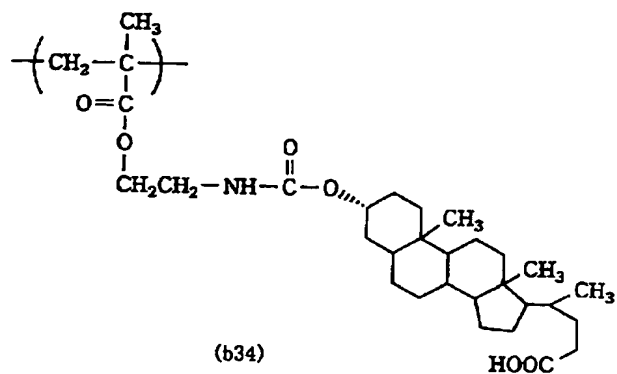
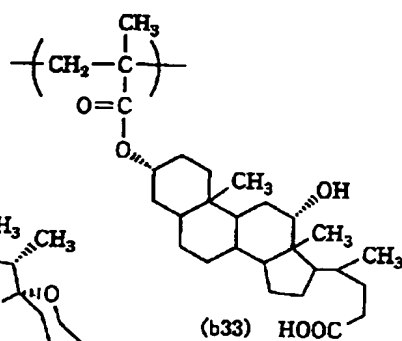
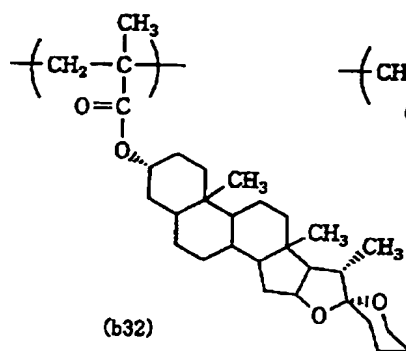
30

40

50

53

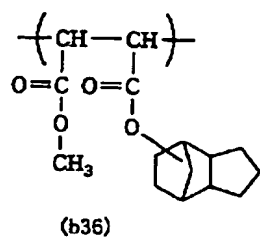
54



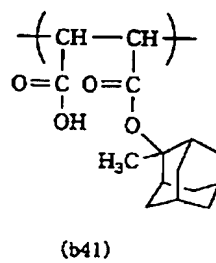
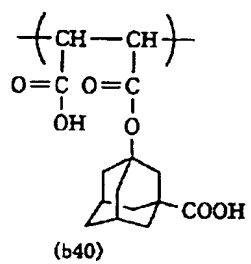
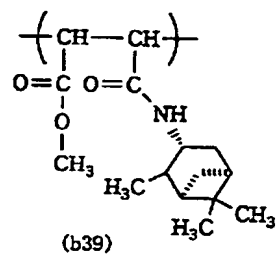
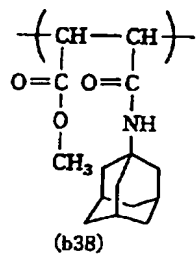
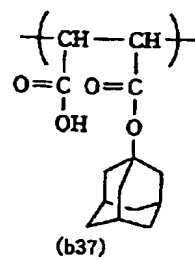
【0094】

【化40】

55



56



【0095】

【化41】

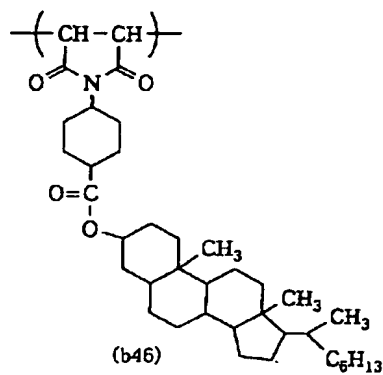
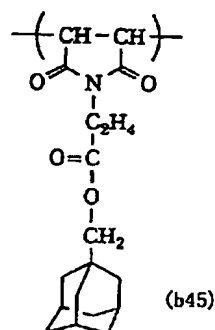
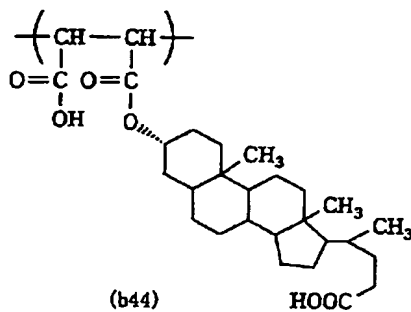
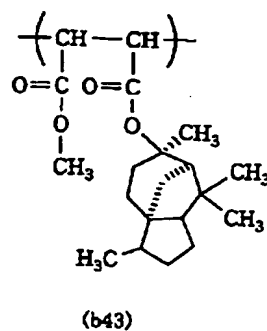
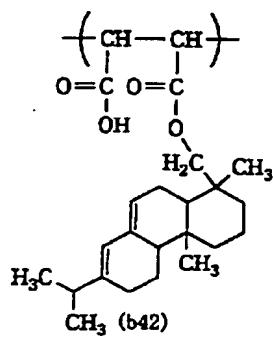
30

40

50

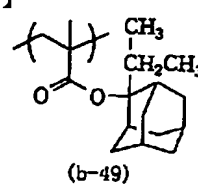
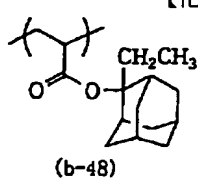
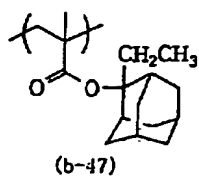
57

58



【0096】

【化42】

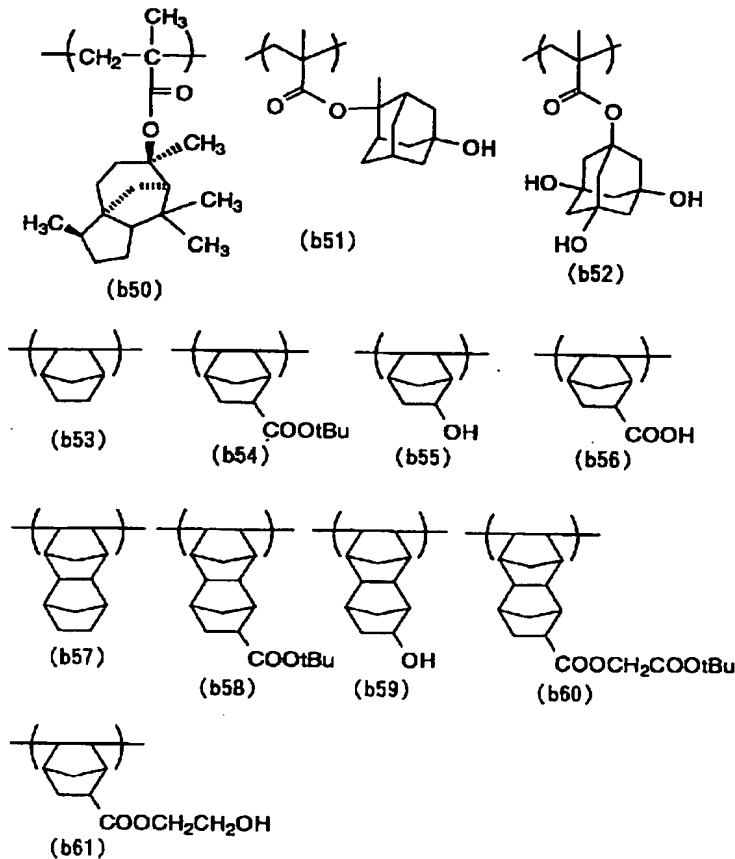


【0097】

40 【化43】

59

60



【0098】これら具体例の中でも、例えば (b1)、(b2)、(b5)、(b9)、(b47)、(b48)、(b49)、(b50)、(b54)、(b58)、(b60)などは、通常、酸分解性が認められて好ましい。とりわけ、アダマンチル基が樹脂主鎖と酸分解性構造で連結された (b1)、(b47)、(b48)、(b49)が好ましい。これらを用いると、ドライエッチング耐性及び解像力が向上する。

【0099】上記のような酸分解性樹脂には、さらにカルボキシル基を含ませることもできる。カルボキシル基は、上記各繰り返し構造単位中に含まれてもよいし、これらとは別の繰り返し構造単位中に含まれてもよい。さらにこれらの構造単位のうち複数の位置に含まれてもよい。

い。

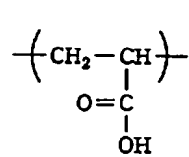
【0100】本発明のポジ型レジスト組成物に含有される酸分解性樹脂における上記カルボキシル基を有する全繰り返し構造単位の含有量は、アルカリ現像性、基板密着性、さらには感度等の性能により調整されるが、酸分解性樹脂の全繰り返し構造単位に対して好ましくは0～60モル%、より好ましくは0～40モル%、またさらに好ましくは0～20モル%の範囲である。以下にカルボキシル基を有する繰り返し構造単位的具体例を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

【0101】

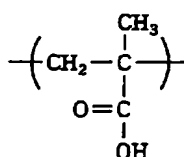
【化44】

61

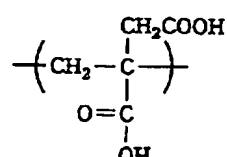
62



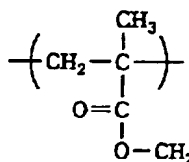
(d1)



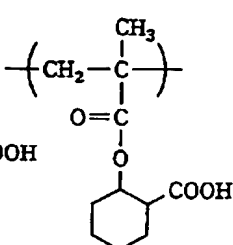
(d2)



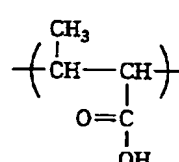
(d3)



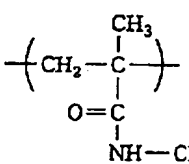
(d4)



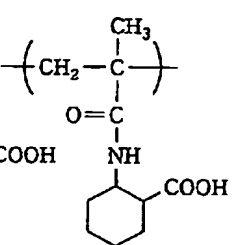
(d5)



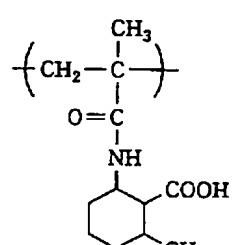
(d6)



(d7)



(d8)



(d9)

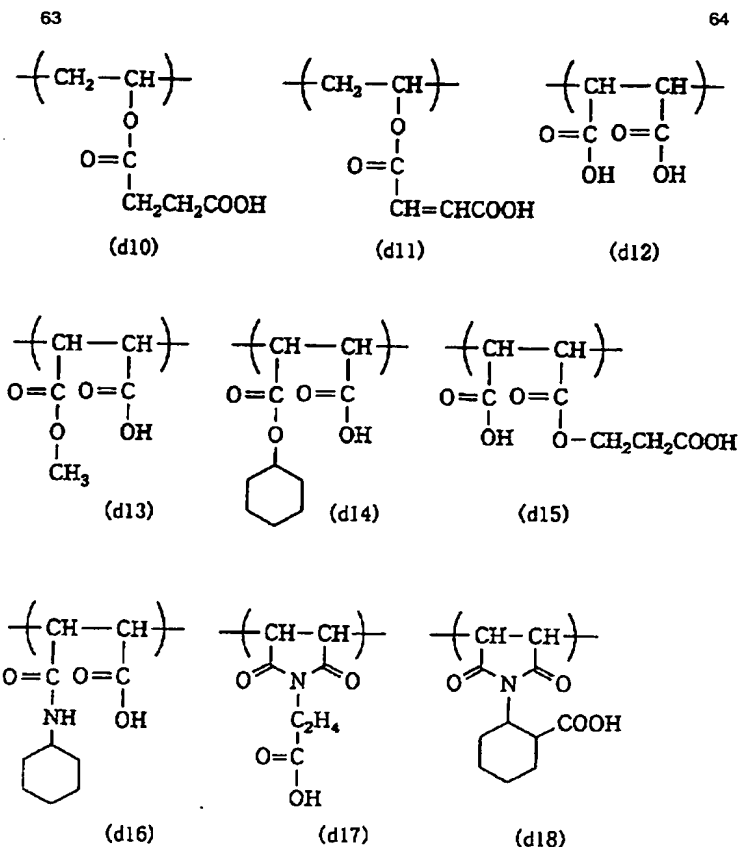
【0102】

【化45】

30

40

50



【0103】酸分解性樹脂の性能を向上させる目的で、同樹脂の220nm以下の透過性及び耐ドライエッチング性を著しく損なわない範囲で、さらに他の重合性モノマーを共重合させてもよい。使用することができる共重合モノマーとしては、以下に示すものが含まれる。例えば、アクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類、クロトン酸エステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物である。

【0104】具体的には：アクリル酸エステル類、例えばアルキル（アルキル基の炭素数は1～10のものが好ましい）アクリレート（例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸 t -ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸 t -オクチル、クロルエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート2, 2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、グリシジルアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート等）、アリールアクリレート、メトキシエトキシエチルアクリレート；

【0105】メタクリル酸エステル類、例えば、アルキ

ル（アルキル基の炭素数は1～10のものが好ましい）メタクリレート（例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、 t -ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、グリシジルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート等）、アリールメタクリレート（例えば、フェニルメタクリレート、ナフチルメタクリレート等）、メトキシエトキシエチルメタクリレート；

【0106】アクリルアミド類、例えば、アクリルアミド、 N -アルキルアクリルアミド、（アルキル基としては、炭素数1～10のもの、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、 t -ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、ヒドロキシエチル基、ベンジル基等）、 N -アリールアクリルアミド、 N , N -ジアルキルアクリルアミド（アルキル基としては、炭素原子数1～10のもの、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基等、 N , N -アリールアク

リルアミド、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミド等；メタクリルアミド類、例えば、メタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド（アルキル基としては、炭素原子数1～10のもの、例えば、メチル基、エチル基、*t*-ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基等）、N-アリールメタクリルアミド、N、N-ジアルキルメタクリルアミド（アルキル基としては、エチル基、プロピル基、ブチル基等）、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミド、N-メチル-N-フェニルメタクリルアミド、N-エチル-N-フェニルメタクリルアミド等；アリル化合物、例えば、アリルエステル類（例えば、酢酸アリル、カブロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリル等）、アリルオキシエタノール等；

【0107】クロトン酸エステル類、例えば、クロトン酸アルキル（例えば、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル、グリセリンモノクロトネート等）；イタコン酸ジアルキル類（例えば、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル等）；マレイン酸あるいはフマル酸のジアルキルエステル類（例えば、ジメチルマレレート、ジブチルマレレート等）、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等が挙げられる。その他、一般的には共重合可能である付加重合性不飽和化合物であればよい。

【0108】この中でも、メトキシエトキシエチルメタクリレート、メトキシエトキシエチルアクリレートが特に好ましい。（B）酸分解性樹脂中の他の重合性モノマーに由来する繰り返し構造単位の含有量としては、全繰り返し構造単位に対して、50モル%以下が好ましく、より好ましくは30モル%以下である。活性光線又は放射線に対する透明性確保の点から、（B）酸分解性樹脂中には芳香環を含まないことが好ましい。芳香環の導入により照射線に対する透明性が低下すると、レジスト膜底部に露光が届きにくくなり、テーパーと呼ばれるパターンプロファイルになってしまうからである。

【0109】（B）酸分解性樹脂において、酸分解性を有する繰り返し構造単位の含有量は、耐ドライエッチング性、アルカリ現像性等とのバランスにより調整されるが、全繰り返し単位に対して20モル%以上含有することが好ましく、より好ましくは30モル%以上、さらに好ましくは40モル%以上である。上記環状炭化水素基を有する構造単位（好ましくは一般式（II）～（IV）で表される繰り返し構造単位）の含有量は、耐ドライエッチング性、アルカリ現像性等とのバランスにより調整されるが、全繰り返し構造単位に対して20モル%以上含有することが好ましい。該含有量はより好ましくは3

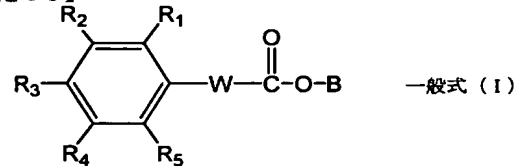
0～80モル%、さらに好ましくは35～70モル%、またさらに好ましくは40～60モル%の範囲である。また、（B）酸分解性樹脂においてラクトン構造を有する繰り返し構造単位の含有量としては、耐ドライエッチング性、アルカリ現像性等とのバランスにより調整されるが、全繰り返し構造単位に対して20モル%以上含有することが好ましい。該含有量はより好ましくは30～80モル%、さらに好ましくは35～70モル%、またさらに好ましくは40～60モル%の範囲である。本発明では、溶剤を除く全組成物中あるいは固形分に対して、（B）酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂の含有割合は、20～99.8重量%、好ましくは50～99.5重量%がよい。

【0110】（B）酸分解性樹脂の重量平均分子量は、GPC法で測定したポリスチレン換算値として、1000～100000の範囲にあることが好ましく、より好ましくは2000～50000、更に好ましくは3000～30000の範囲である。また、分散度は1.0～5.0が好ましく、より好ましくは1.0～3.0である。

【0111】<（C）一般式（I）で表される化合物>本発明のポジ型フォトレジスト組成物は、（C）下記一般式（I）で表される化合物を含有するものである。

【0112】

【化46】



上記式中、 $R_1 \sim R_5$ は、同一または異なり、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表す。Wは、2価の有機基を表す。Bは、 $-CO_2B$ が酸の作用により分解可能な基を構成するような基を表す。

【0113】前記一般式（I）の $R_1 \sim R_5$ におけるアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、ノニル基の様な炭素数1～9個のものが好ましく、シクロアルキル基としてはシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基の様な炭素数3～10個のものが好ましく、アリール基としてはフェニル基、キシリル基、トリル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル基の様な炭素数6～14個のものが好ましい。アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキ

シ基、ペントキシ基、アリルオキシ基、オクトキシ基、ノニルオキシ基の様な炭素数1～9個のものが好ましい。ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子が挙げられる。ヒドロシアルキル基としてはヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシブチル基の様な炭素数1～4個のものが好ましい。

【0114】Wにおける2価の有機基としては、好ましくは置換基を有していてもよい、直鎖、分岐あるいは環状のアルキレン基、アリーレン基、ヘテロアリーレン基、アラルキレン基並びに、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-N(R_6)-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-N(R_6)SO_2-$ あるいはこれらの基を2つ以上組み合わせた2価の基を挙げることができる。ここで R_6 は、水素原子又はアルキル基（アルキル基の具体例としては上記 R_1 と同様のものが挙げられる）である。

【0115】Wにおける2価の有機基として更に好ましくは下記式（W1）で示される2価の基である。

一般式（W1）

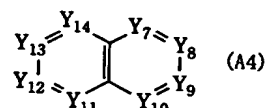
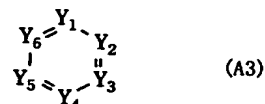
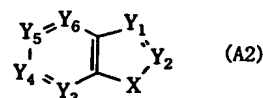
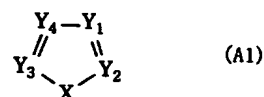
$-(A)_n-(D)_m-(A)_p-$

式（W1）中、Aは置換基を有していてもよい、直鎖、分岐あるいは環状のアルキレン基、アリーレン基、ヘテロアリーレン基、又はアラルキレン基を表す。Dは $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-N(R_6)-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-N(R_6)SO_2-$ を表す（ R_6 は前記と同義である）。nは0～5の整数、mは0～5の整数、pは0～5の整数を表す。式（W1）中、Aが複数存在する場合、各々のAは同一でも異なってもよい。

【0116】上記において直鎖、分岐あるいは環状のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、1,4-ブチレン基、1,4-シクロヘキシレン基等の炭素数1～10個のものを挙げることができる。上記においてアリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基、アントリレン基等を挙げることができる。上記においてアラルキレン基としてはトルイレン基、キシリレン基、フェネチレン基等を挙げることができる。上記においてヘテロアリーレン基としては、下記式（A1）～（A4）で示される構造において2価の基になったものが挙げられる。

【0117】

【化47】



【0118】ここで、Xは酸素原子、イオウ原子又は $NH-$ を表し、 $Y_1 \sim Y_6$ は各々、 $-CH=$ もしくは $-N=$ を表し、式（A3）において $Y_1 \sim Y_6$ のうち少なくとも一つは $-N=$ を表す。 $Y_7 \sim Y_{14}$ は、各々、 $-C$ 、 H もしくは $-N=$ を表し、 $Y_7 \sim Y_{14}$ のうち少なくとも一つは $-N=$ を表す。

【0119】前記した基Bとしては、 $-C(R^{11})(R^{12})(R^{13})$ 、 $-Si(R^{11})(R^{12})(R^{13})$ もしくは $-C(R^{14})(R^{15})-O-R^{16}$ 基を好適に挙げることができる。 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 及び R^{15} は、同一または異なり、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基もしくはアリール基を示し、 R^{16} はアルキル基もしくはアリール基を示す。但し、 $R^{11} \sim R^{13}$ の内少なくとも2つは水素原子以外の基であり、又、 $R^{11} \sim R^{13}$ 及び $R^{14} \sim R^{16}$ の内の2つの基が結合して環を形成してもよい。

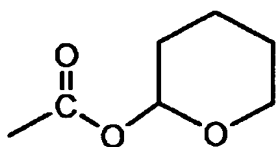
【0120】ここで、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基の様な炭素数1～4個のものが好ましく、シクロアルキル基としてはシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基の様な炭素数3～10個のものが好ましく、アルケニル基としてはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基の様な炭素数2～4個のものが好ましく、アリール基としてはフェニル基、キシリル基、トルイル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル基の様な炭素数6～14個のものが好ましい。また、これらの置換基としては水酸基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ニトロ基、シアノ基、上記のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロボキシ基、ヒドロキシプロボキシ基、 n -ブトキシ基、イソブトキシ基、 sec -ブトキシ基、 t -ブトキシ基等のア

ルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ベンジル基、フェネチル基、クミル基等のアラルキル基、アラルキルオキシ基、ホルミル基、アセチル基、ブチリル基、ベンゾイル基、シアナミル基、バレリル基等のアシル基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、上記のアルケニル基、ビニルオキシ基、プロペニルオキシ基、アリルオキシ基、ブテニルオキシ基等のアルケニルオキシ基、上記のアリール基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアリールオキシカルボニル基を挙げることができる。

【0121】酸的作用によって分解可能な基-COOBの具体例としては、 $-\text{COO}-^t\text{C}_4\text{H}_9$ 、 $-\text{COO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$ が好ましく、より好ましくは、 $-\text{COO}-^t\text{C}_4\text{H}_9$ もしくは下記式で示されるカルボン酸のテトラヒドロピラニルエステルである。

【0122】

【化48】

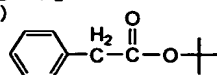


【0123】本発明で用いられる(C)一般式(1)で表される化合物としては、以下に示す化合物を具体例として挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

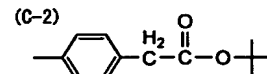
【0124】

【化49】

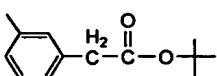
(C-1)



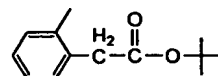
(C-2)



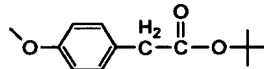
(C-3)



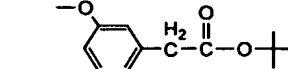
(C-4)



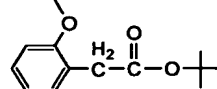
(C-5)



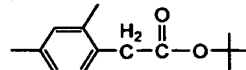
(C-6)



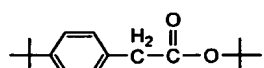
(C-7)



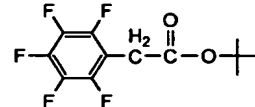
(C-8)



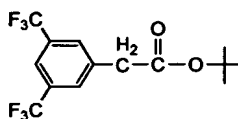
(C-9)



(C-10)



(C-11)

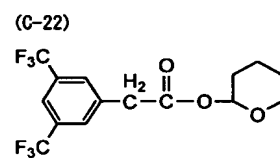
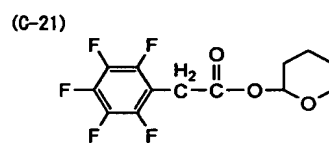
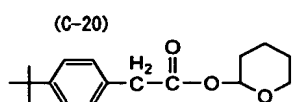
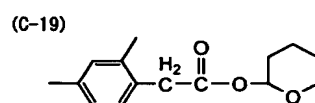
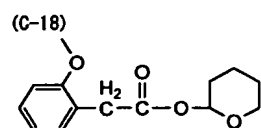
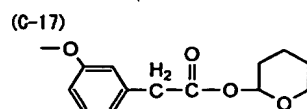
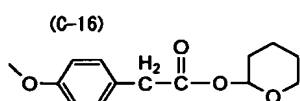
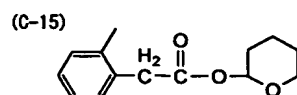
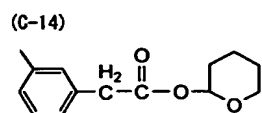
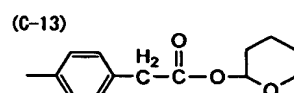
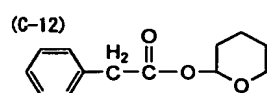


【0125】

【化50】

71

72



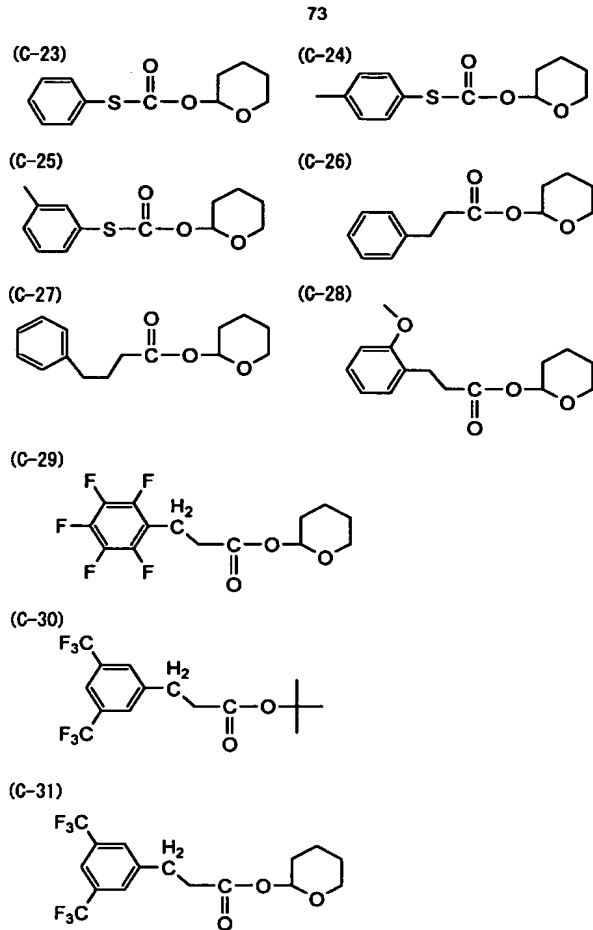
【0126】

【化51】

30

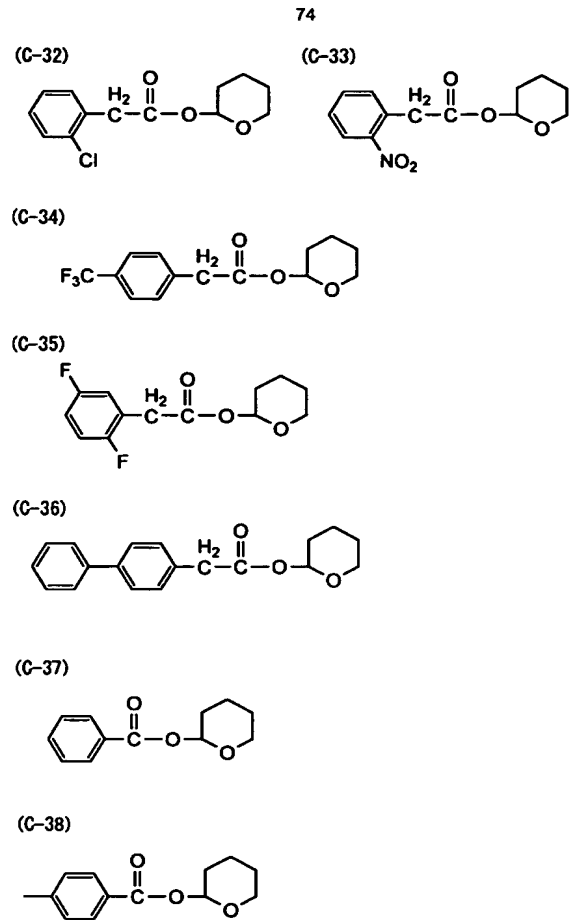
40

50



【0127】

【化52】



20

【0128】本発明において、上記化合物（C）の添加量は、組成物中の固形分を基準として、通常0.001～40重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.01～20重量%、更に好ましくは0.05～15重量%の範囲で使用される。本発明の化合物（C）の添加量が、0.001重量%より少ないと焦点深度及び異物発生抑制の改良に十分効果がない。また添加量が40重量%より多いとレジストのプロファイルが悪化したり、異物が発生したりして好ましくない。

【0129】＜（D）酸分解性溶解阻止化合物＞本発明のポジ型レジスト組成物は、（D）酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を有し、分子量3000以下の溶解阻止低分子化合物（以下、「（D）酸分解性溶解阻止化合物」ともいう）を含有することが好ましい。特に220nm以下の透過性を低下させないため、Proceeding of SPIE, 2724,355 (1996)に記載されている酸分解性基を含むコール酸誘導体の様な、酸分解性基を含有する脂環族又は脂肪族化合物が（D）酸分解性溶解阻止化合物として好ましい。酸分解性基、脂環式構造としては、上記酸分解性樹脂のところで説明したものと同様のものが挙げられる。

【0130】（D）酸分解性溶解阻止化合物の添加量は、ポジ型レジスト組成物の全組成物の固形分に対し、

50

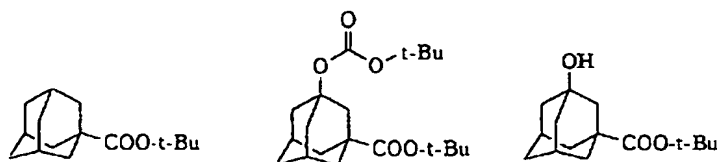
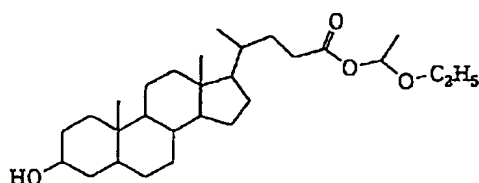
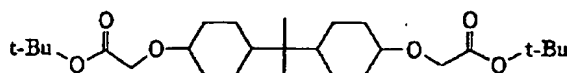
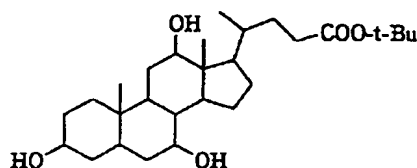
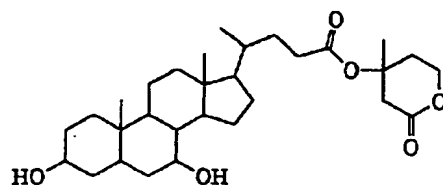
好ましくは3～50重量%であり、より好ましくは5～40重量%である。

【0131】以下に(D)酸分解性溶解阻止化合物の具

体例を示すが、これらに限定されない。

【0132】

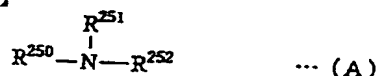
【化53】



【0133】《(F)含窒素塩基性化合物》本発明のポジ型レジスト組成物は、露光から加熱までの経時による性能変化を低減するために、(F)含窒素塩基性化合物を含有することが好ましい。好ましい構造として、下記式(A)～(E)で示される構造を挙げることができる。

【0134】

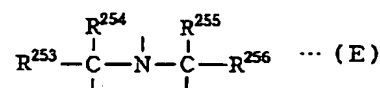
【化54】



【0135】ここで R^{250} 、 R^{251} 及び R^{252} は、各々独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6アミノアルキル基、炭素数1～6のヒドロキシアルキル基又は炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで R^{250} と R^{251} は互いに結合して環を形成してもよい。

【0136】

【化55】



【0137】(式中、 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} 及び R^{256} は、各々独立に、炭素数1～6のアルキル基を示す)。好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置

換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダーゾル、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられ、モノ、ジ、トリアルキルアミン、置換もしくは未置換のアニリン、置換もしくは未置換のピペリジン、モノあるいはジエタノールアミン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0138】特に好ましい化合物として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカ-7-エン、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール、トリ(n-ブチル)アミン、トリ(n-オクチル)アミン、N-フェニルジエタノールアミン、N-ヒドロキシエチルピペリジン、2, 6-ジイソプロピルアニリン、N-シクロヘキシル-N'-モルホリノエチルチオ尿素等が挙げられるがこれに限定されるものではない。これらの(F)含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。

【0139】(F)含窒素塩基性化合物の使用量は、レジスト組成物の固形分を基準として、通常、0. 001~10重量%、好ましくは0. 01~5重量%である。

0. 001重量%未満では上記含窒素塩基性化合物の添加の効果が得られない。一方、10重量%を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0140】<(G)フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤>本発明のポジ型レジスト組成物は、フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤(フッ素系界面活性剤及びシリコン系界面活性剤、フッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤)のいずれか、あるいは2種以上を含有することが好ましい。本発明のポジ型レジスト組成物が上記(G)界面活性剤とを含有することにより、250nm以下、特に220nm以下の露光光源の使用時に、良好な感度及び解像度で、密着性及び現像欠陥の少ないレジストパターンを与えることが可能となる。これらの(G)界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラドFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0141】界面活性剤の使用量は、ポジ型レジスト組成物全量(溶剤を除く)に対して、好ましくは0. 0001~2重量%、より好ましくは0. 001~1重量%である。

【0142】<(E)水に不溶でアルカリ現像液に可溶な、単環又は多環の脂環炭化水素構造を、主鎖または側鎖に有する樹脂>本発明のポジ型フォトレジスト組成物は、酸分解性基を含有していない、(E)水に不溶でアルカリ現像液に可溶な、単環又は多環の脂環炭化水素構造を、主鎖または側鎖に有する樹脂を含有することができ、これにより感度が向上する。

【0143】本発明においては、分子量1000~20000程度のノボラック樹脂類、分子量3000~50000程度のポリヒドロキシルスチレン誘導体をこのような樹脂として用いることができるが、これらは250nm以下の光に対して吸収が大きい、一部水素添加して用いるか、又は全樹脂量の30重量%以下の量で使用するのが好ましい。また、カルボキシル基をアルカリ可溶性基として含有する樹脂も用いることができる。カルボキシル基を含有する樹脂中にはドライエッチング耐性向上のために単環、又は多環の脂環炭化水素基を有して

いることが好ましい。具体的には酸分解性を示さない脂環式炭化水素構造を有するメタクリル酸エステルと（メタ）アクリル酸の共重合体あるいは末端にカルボキシ基を有する脂環式炭化水素基の（メタ）アクリル酸エステルの樹脂などを挙げることができる。

【0144】《その他の物質》本発明のポジ型レジスト組成物には、必要に応じてさらに染料、可塑剤、上記

（G）成分以外の界面活性剤、光増感剤、及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物等を含むことができる。本発明で使用する現像液に対する溶解促進性化合物は、フェノール性OH基を2個以上、又はカルボキシ基を1個以上有する分子量1,000以下の低分子化合物である。カルボキシ基を有する場合は上記と同じ理由で脂環族又は脂肪族化合物が好ましい。これら溶解促進性化合物の好ましい添加量は、（B）酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂に対して2～50重量%であり、さらに好ましくは5～30重量%である。50重量%を越えた添加量では、現像残渣が悪化し、また現像時にパターンが変形するという新たな欠点が発生して好ましくない。

【0145】このような分子量1000以下のフェノール化合物は、例えば、特開平4-122938、特開平2-28531、米国特許第4916210、欧州特許第219294等に記載の方法を参考にして、当業者において容易に合成することができる。カルボキシ基を有する脂環族、又は脂肪族化合物の具体例としてはコール酸、デオキシコール酸、リトコール酸などのステロイド構造を有するカルボン酸誘導体、アダマンタンカルボン酸誘導体、アダマンタンジカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0146】《使用方法》本発明のレジスト組成物は、上記の成分を所定の溶媒に混合状態で溶解してなり、所定の支持体上に塗布して用いる。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。これらの中でもシクロヘキサノン、2-ヘプタノン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエ

ーテルアセテート、乳酸エチル、エトキシプロピオン酸エチルを単独あるいは2種を1/9～9/1の割合で混合して使用するのが好ましい。

【0147】本発明においては、上記（G）フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤以外の他の界面活性剤を加えることもできる。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤等を挙げることができる。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0148】溶媒に溶解したポジ型レジスト組成物は、所定の基板上に次のようにして塗布する。すなわち、上記レジスト組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン/二酸化シリコン被覆）上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布する。塗布後、所定のマスクを通して露光し、バークを行い現像する。このようにすると、良好なレジストパターンを得ることができる。ここで露光光としては、好ましくは250nm以下、より好ましくは220nm以下の波長の遠紫外線である。具体的には、KrFエキシマレーザー（248nm）、ArFエキシマレーザー（193nm）、F₂エキシマレーザー（157nm）、X線、電子ビーム等が挙げられる。

【0149】現像工程では、現像液を次のように用いる。レジスト組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピ

ヘリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。さらに、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

【0150】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明の範囲は実施例によっていささかも制限されない。

【0151】合成例1<樹脂の合成例>

(1) [樹脂(P1)の合成(a1)/(b1)=50/50]

窒素気流下60℃に加熱したN,N-ジメチルアセトアミド7.0gに2-メチル-2-アダマンタンメタクリレート5.0g、メバロニックラクトンメタクリレート4.23g、重合開始剤2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(和光純薬製;V-65)0.534gをN,N-ジメチルアセトアミド30.0gに溶解させた溶液を4時間かけて滴下した。さらに60℃で2時間反応させた後、V-65を0.267g加え、さらに2時間反応させた。反応液をイオン交換水1000mlに注ぎ、析出した粉体をろ取した。これをTHFに溶解させて、ヘキサン1500mlに注ぎ、得られた粉体を乾燥して樹脂(I-1)を得た。得られた樹脂の重量平均分子量は5500、分散度(Mw/Mn)は1.9であった。なお、重量平均分子量及び分散度は、DSC法で測定したポリスチレン換算値である

【0152】(2) [樹脂(P2)~樹脂(P12)の合成]

ほぼ同様の手法で、下記表1に示される樹脂(P2)~樹脂(P12)を順に合成した。これら樹脂の分子量及び分散度を表1に示す。

【0153】

【表1】

樹脂	使用モノ(比率)	分子量(分散度)
(P1)	a1/b1(50/50)	5500(1.9)
(P2)	a1/b1/メタクリル酸(45/45/10)	9000(1.9)
(P3)	a4/b47(55/45)	16700(1.8)
(P4)	a4/b5(60/40)	4600(2.2)
(P5)	a5/b47/メタクリル酸(45/45/10)	8700(2.1)
(P6)	a5/b1(50/50)	5600(1.7)
(P7)	a18/b1(50/50)	23000(2.3)
(P8)	a16/b1(50/50)	12300(2.2)
(P9)	a16/b1/メタクリル酸(45/45/10)	14100(1.9)
(P10)	b54/無水マレイン酸(50/50)	3600(2.0)
(P11)	b54/b55/b56/無水マレイン酸(15/25/10/50)	5400(1.9)
(P12)	a1/b1/ジエチラクリレート・モノメチルエーテルメタクリレート(47.5/47.5/5)	10100(2.4)

【0154】合成例2<(C)の化合物の合成例>

(1) p-メトキシフェニル酢酸のテトラヒドロピラニルエステル体(C-16)の合成

p-メトキシフェニル酢酸50gを300mlのナスフラスコに入れ、そこへ、3,4-ジヒドロピラン80gを添加し攪拌する。懸濁状態で室温にて攪拌し、そこへパラトルエンスルホン酸0.01gを添加し、室温にて1時間攪拌した。反応液を約1%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に添加し、攪拌後、酢酸エチルにて抽出、さらに水洗を3回実施した。得られた有機層を濃縮し、そこへn-ヘキサンを加え、さらに0℃に冷却し、結晶として析出した目的物を50g得た。

【0155】(2) p-メトキシフェニル酢酸のt-ブチルエステル体(C-5)の合成

p-メトキシフェニル酢酸50gを300mlのナスフラスコに入れ、そこへ、THF100mlを加えて攪拌し、溶解させた。そこへ、無水トリフルオロ酢酸80gを加え、室温で2時間攪拌した後、t-ブタノール80gを添加し、室温にて2時間攪拌した。反応液を水にかけ、酢酸エチルにて抽出、さらに水洗を行い、目的物を40g得た。

【0156】テトラヒドロピラニルエステル化合物、及びt-ブチルエステル化合物は、それぞれ対応する置換カルボン酸化合物から、合成例2の(1)、(2)と同様の方法を用いて合成した。

【0157】<レジスト調整>

【実施例1~14、比較例1~2】表2に示す素材をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解させ固形分濃度15%の溶液を調整し、これを0.1μmのテフロン(登録商標)フィルターでろ過してレジスト組成物を調製した。調製した組成物を下記方法で評価を行い、結果を表3に示した。

【0158】

【表2】

表2

	酸発生剤 (g)	樹脂 (g)	(C)の化合物 (g)	溶解防止剤 (g)	アミン (g)	界面活性剤 (g)
実施例	1 TPSTF (0.1)	P1 (9.0)	C-37 (1.0)	-	DBN (0.005)	W-1 (0.01)
	2 TPSTF (0.1)	P2 (9.0)	C-1 (1.0)	-	DBN (0.005)	W-2 (0.01)
	3 TPSTF (0.1)	P3 (9.0)	C-2 (1.0)	-	DBN (0.005)	W-3 (0.01)
	4 TPSTF (0.1)	P4 (9.0)	C-5 (1.0)	-	TPI (0.006)	W-4 (0.01)
	5 TPSPFB (0.1)	P5 (9.0)	C-1 (1.0)	-	TPI (0.006)	W-1 (0.01)
	6 TPSPFB (0.1)	P6 (9.0)	C-2 (1.0)	-	DBN (0.005)	W-2 (0.01)
	7 TPSPFB (0.1)	P7 (9.0)	C-11 (1.0)	-	DBN (0.006)	W-3 (0.01)
	8 TPSTF (0.1)	P8 (9.0)	C-4 (1.0)	-	DBU (0.006)	W-4 (0.01)
	9 TPSTF (0.1)	P9 (9.0)	C-37 (1.0)	-	DBU (0.006)	W-1 (0.01)
	10 TPSTF (0.1)	P10 (9.0)	C-6 (1.0)	コール酸・ ブチル (1.0)	TPI (0.006)	W-2 (0.01)
	11 TPSPFOS (0.2)	P11 (9.0)	C-1 (1.0)	-	DBN (0.006)	W-4 (0.01)
	12 TBDPIPFBS (0.1)	P12 (9.0)	C-2 (1.0)	-	DBU (0.006)	W-1 (0.01)
	13 TPSTF (0.1)+TPSPFB (0.1)	P1 (9.0)	C-1 (1.0)	-	DBN (0.006)	W-3 (0.01)
	14 TPSTF (0.1)	P3 (9.0)	C-38 (1.0)	-	DBN (0.005)	W-4 (0.01)
比較例	1 TPSTF (0.1)	P1 (9.0)	-	-	DBN (0.01)	W-1 (0.01)
	2 TPSTF (0.1)	P10 (9.0)	-	コール酸・ ブチル (1.0)	TPI (0.02)	W-2 (0.01)

【0159】(表2の説明)酸発生剤としては、
TPSTF;トリフェニルスルホニウムトリプレート
TPSPFB;トリフェニルスルホニウムパーフルオロ
ブタンスルホネート
TPSPFOS;トリフェニルスルホニウムパーフロロ
オクタンスルホネート
TBDPIPFBS;ビス(4-tert-ブチルフェニル)
ヨードニウムパーフロロブタンスルホネート
を表す。

【0160】アミンとしては、
DBN;1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-
ノネン

DBU;1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-
ウンデセン

TPI;2,4,5-トリフェニルイミダゾール

【0161】界面活性剤としては、

W-1;メガファックF176(大日本インキ(株)
製)(フッ素系)

W-2;メガファックR08(大日本インキ(株)製)
(フッ素及びシリコン系)

W-3;ポリシロキサンポリマーKP-341(信越化
学工業(株)製)(シリコン系)

W-4;トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)
製)(フッ素系)

を表す。

【0162】<画像評価法>

(1)現像欠陥数の評価

レジスト組成物をスピナーによりヘキサメチルジ

シラザン処理を施したシリコン基板上に均一に塗布し、
120℃で90秒間ホットプレート上で加熱、乾燥を行
い、0.50μmのレジスト膜を形成した。このレジス
ト膜を、マスクを通してArFエキシマレーザ光で露
光し、露光後直ぐに110℃で90秒間ホットプレート
上で加熱した。さらに2.38重量%濃度のテトラメチ
ルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23℃で60秒間
現像し、30秒間純水にてリンスした後、乾燥した。こ
のようにして得られたコンタクトホールパターン形成
されたサンプルを、KLA2112機(KLAテンコー
ル(株)製)により現像欠陥数を測定した(Threshold1
2、Pixel Size=0.39)。

【0163】(2)感度、解像力、パターンプロファイル、
現像残査の評価

スピナーにてヘキサメチルジシラザン処理を施し
たシリコン基板上にプリューワーサイエンス社製反射防
止膜DUV-42を600オングストローム均一に塗布
し、100℃で90秒間ホットプレート上で乾燥した
後、190℃で240秒間加熱乾燥を行った。その後、
各レジスト組成物をスピナーで塗布し120℃で
90秒乾燥を行い0.50μmのレジスト膜を形成させ
た。このレジスト膜に対し、マスクを通してArFエキ
シマレーザーステッパ(ISI社製 NA=0.6)
で露光し、露光後直ぐに120℃で90秒間ホットプレ
ート上で加熱した。さらに2.38%テトラメチルアン
モニウムヒドロキシド水溶液で23℃で60秒間現像
し、30秒間純水にてリンスした後、乾燥し、レジスト
ラインパターンを得た。

【0164】感度は0.20 μ mのマスクパターンを再現する露光量を示す。解像力は0.20 μ mのマスクパターンを再現する露光量における限界解像力を示す。パターンプロファイルは、走査型電子顕微鏡によりパターン形状を観察した。現像残査は、上記顕微鏡により観察し、下記の3段階評価を行った。

○：現像残査が全くないもの

表3

実施例	感度	解像力	現像残査	現像欠陥	プロファイル
1	27	0.13	○	16	矩形
2	28	0.13	○	18	矩形
3	26	0.13	○	14	矩形
4	28	0.13	○	15	矩形
5	27	0.13	○	16	矩形
6	26	0.125	○	18	矩形
7	28	0.135	○	14	矩形
8	27	0.13	○	18	矩形
9	28	0.13	○	16	矩形
10	26	0.13	○	15	矩形
11	28	0.13	○	16	矩形
12	28	0.13	○	18	矩形
13	27	0.13	○	16	矩形
14	26	0.13	○	18	矩形
比較例 1	37	0.14	×	121	ラウンドトップ
比較例 2	36	0.14	×	98	ラウンドトップ

【0166】表3に示される結果より以下のことが明らかである。実施例1～14の組成物は、感度、解像力に優れ、現像残査がなく、現像欠陥も僅かで、優れたパターンプロファイルを形成している。一方、本発明の(C)の化合物を配合していない比較例1～2の組成物の場合は、解像力が実施例と同様に優れるものもあるが、感度、現像残査、現像欠陥及びパターンプロファイルの形状は、実施例の組成物と比較して劣る。

△：パターン形成してはいるが、現像残査が見られるもの

×：現像残査がひどく底まで解像しない部分が存在するもの

【0165】

【表3】

【0167】

【発明の効果】本発明のポジ型レジスト組成物は、感度、解像力に優れ、現像残査がなく、現像欠陥も僅かで、優れたパターンプロファイルが形成できる。従って、本発明のポジ型レジスト組成物は、遠紫外光、とくにArFエキシマレーザー光を使用するマイクロフォトアプリケーションに好適に使用される。

フロントページの続き

(72)発明者 瀧田 敏
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルムオーリン株式会社内

(72)発明者 板橋 英之
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルムオーリン株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA03 AA04 AB16
AC04 AC08 AD03 BE00 BE10
BG00 CB08 CB14 CB41 CC04
CC20 FA17
4J002 BC121 BG051 BG071 CC031
EB116 EH118 EH127 EH158
ER029 EU029 EU079 EU109
EU139 EU186 EU216 EV216
EV236 EV256 FD206 FD207
FD208 FD209 FD310